

THESE

présentée à l'Université de NANCY I
pour obtenir le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Daniel CANET

Attaché de Recherche au CNRS

ANALYSE DES SPECTRES COMPLEXES RMN EN PHASE NEMATIQUE
GEOMETRIE DE QUELQUES DERIVES METHYLES DU BENZENE

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 29 JUIN 1973, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Jury

MM.	J. BARRIOL	Président
	B. LEMANCEAU	Invité
	J.J. DELPUECH	
	J.L. RIVAIL	Examineurs
	P. GRANGER	

THESE

présentée à l'Université de NANCY I
pour obtenir le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Daniel CANET

Attaché de Recherche au CNRS

**ANALYSE DES SPECTRES COMPLEXES RMN EN PHASE NEMATIQUE
GEOMETRIE DE QUELQUES DERIVES METHYLES DU BENZENE**

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 29 JUIN 1973, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Jury

MM.	J. BARRIOL	Président
	B. LEMANCEAU	Invité
	J.J. DELPUECH	
	J.L. RIVAIL	Examineurs
	P. GRANGER	

Digitized by the Internet Archive
in 2026



AVANT-PROPOS

Le travail rapporté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de NANCY I, sous la direction de Monsieur le Professeur J. BARRIOL. En plus de la confiance et de la bienveillance qu'il a toujours manifestées, je lui suis infiniment reconnaissant de son enseignement, de ses conseils et du goût pour la recherche scientifique qu'il a su m'inculquer.

Messieurs les Professeurs J.J. DELPUECH et J.L. RIVAIL ont bien voulu juger ce travail. Je leur en sais particulièrement gré ainsi que des conseils qu'ils m'ont souvent prodigués.

Je remercie bien vivement Monsieur le Professeur B. LEMANCEAU d'avoir parrainé ces recherches et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

La compétence scientifique de Monsieur Pierre GRANGER ainsi que les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui m'ont souvent été profitables. Qu'il soit assuré de mon amicale gratitude.

Je ne saurais passer sous silence la cordiale collaboration dont j'ai toujours bénéficié de la part de mes camarades de laboratoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au C.N.R.S. dont l'aide matérielle m'a été d'un grand secours.

Madame MAJERCSIK a assuré la dactylographie de ce mémoire dans des conditions souvent difficiles, qu'elle soit remerciée de son dévouement et de la qualité de son travail.

Enfin, je suis redevable à Messieurs J.P. SARTEAUX, L. LECLERC et Cl. DEFFAUX de leur collaboration dévouée.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	p.	1
--------------------	----	---

Chapitre 1.

BASES THEORIQUES DU CALCUL DE SPECTRES RMN EN MILIEU NEMATIQUE	p.	4
---	----	---

1.1. GENERALITES		4
1.2. L'HAMILTONIEN DE LA MOLECULE LIBRE		7
a. Interaction avec l'induction magnétique principale		7
b. Interaction avec les autres moments		8
1.3. L'HAMILTONIEN D'UN ENSEMBLE DE MOLECULES		10
a. Le couplage scalaire		12
b. Le couplage direct		13
c. L'Hamiltonien total		14
1.4. GRANDEURS STRUCTURALES ACCESSIBLES PAR RMN EN MILIEU NEMATIQUE		15
1.5. INCIDENCE DE LA SYMETRIE SUR LA MATRICE D'ORIENTATION		17
a. Représentation irréductible		19
b. Représentation réductible		20

REFERENCES		24
------------------	--	----

Chapitre 2.

CALCUL D'UN SPECTRE THEORIQUE	p.	25
-------------------------------------	----	----

2.1. SYSTEMES DE SPINS DEPOURVUS DE SYMETRIE ..		25
2.2. EQUIVALENCE MAGNETIQUE		28
a. Définition et notations		28
b. Conséquence de la commutation d'un opérateur $\hat{X}$ avec $\hat{T} = \sum_i \hat{I}_i^z$ et avec $\hat{H}$		29
c. Nouvelle formulation de l'Hamiltonien		30
d. Décomposition de la matrice associée à l'Hamiltonien		30
e. Calcul des coefficients matriciels et des probabilités de transition		31

2.3. SYSTEMES DE SPINS SYMETRIQUES	p. 35
2.4. EXEMPLES D'APPLICATION DE L'EQUIVALENCE MAGNETIQUE	37
REFERENCES	39

Chapitre 3.

ANALYSE DES SPECTRES ET METHODES DE CALCUL NUMERIQUE ..	p. 40
3.1. CALCUL NUMERIQUE D'UN SPECTRE	40
a. Identification et caractérisation des différents sous-spectres	41
b. Définition et caractérisation des fonctions de base. Calcul d'un sous-spectre	46
c. Points particuliers et performances du programme	49
3.2. ANALYSE DES SPECTRES	50
a. Evaluation de paramètres approchés	51
b. Méthodes classiques d'optimisation des paramètres RMN	52
c. Méthodes proposées	55
d. Programme et détails de calcul	63
REFERENCES	67

Chapitre 4.

RESULTATS EXPERIMENTAUX. INTERPRETATIONS ET DETERMI- NATIONS STRUCTURALES	p. 68
4.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	69
4.2. ETUDE DU CHLOROBENZENE ET APPLICATION DE LA DOUBLE RESONANCE à la RMN EN SOLVANT NEMATIQUE	73

4.3. ETUDE du TETRACHLORO-p-XYLENE, du 2,5-DICHLORO-p-XYLENE et de la 2,5-DIMETHYLPYRAZINE	p. 81
4.4. STRUCTURES DU PARA-XYLENE et du MESITYLENE	95
REFERENCES	108
CONCLUSION	109

Annexe 1.

Calcul de la moyenne $\langle X_k Y_l \rangle$ où X_k et Y_l sont deux composantes dans un repère fixe de deux vecteurs $\vec{X}$ et $\vec{Y}$ liés à la molécule	A1.1
---	------

Annexe 2.

Commutation des opérateurs $\hat{W}_K$ et $(\hat{I}_K)^2$ avec $\hat{H}$ et $\hat{T}$	A2.1
--	------

INTRODUCTION

Certaines substances présentent une phase intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Ce sont les cristaux liquides. Bien que leur découverte date de 1888, ils ne sont étudiés de façon approfondie que depuis une dizaine d'années. Ils se partagent essentiellement en trois catégories : *nématique*, *smectique* et *cholestérique* (¹), cette distinction provenant de la façon dont les molécules sont ordonnées les unes par rapport aux autres. Nous nous intéresserons ici *uniquement* aux phases *nématiques* dont les molécules, assimilables à des bâtonnets, sont orientées dans la même direction, les deux autres phases présentant un plus grand degré d'organisation. Les nombreuses particularités physiques de ces cristaux liquides proviennent principalement de l'orientation préférentielle qu'elles acquièrent sous l'effet d'un champ électrique ou d'un champ magnétique. En l'absence d'une telle action extérieure, les molécules s'organisent en petits domaines où elles sont parallèles entre elles, la direction privilégiée variant d'un domaine à l'autre. Ces agrégats tendront à s'orienter dans un champ magnétique extérieur, de telle sorte que la direction de plus petite susceptibilité diamagnétique soit parallèle à ce champ. On réalise ainsi un milieu fortement anisotrope.

C'est en 1964 que SAUPE (²) eut l'idée d'étudier, par résonance magnétique nucléaire, une phase *nématique* additionnée de benzène. Il obtint un spectre constitué de bandes larges

attribuables au solvant, auxquelles était superposée une série de raies fines. Cette expérience était interprétée de la manière suivante : le benzène acquiert lui aussi une orientation préférentielle grâce aux interactions soluté-solvant et son spectre RMN est alors gouverné par des interactions dipôle magnétique-dipôle magnétique qui sont uniquement intramoléculaires, le benzène conservant une liberté de translation au sein du solvant nématique. Cette mobilité explique également la finesse des raies. Il faut enfin noter que dans le cas des solvants nématiques, l'orientation a lieu selon la direction du champ magnétique principal. Depuis la découverte de SAUPE, des études analogues ont été menées à bien et on a pu constater que la plupart des molécules s'orientaient au sein d'une phase nématique. Ce type d'expérience est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'obtenir des informations sur l'anisotropie des déplacements chimiques et des couplages scalaires et surtout des renseignements sur la géométrie des molécules avec une précision comparable à celle de la spectroscopie micro-ondes.

C'est ce dernier point qui a retenu notre attention et nous nous sommes attaché à déterminer la structure de molécules dépourvues de moment dipolaire, qui ne pouvaient donc être étudiées par micro-ondes. Ainsi, nous nous sommes intéressé au tétrachloro-*p*-xylène, au 2,5-dichloro-*p*-xylène, à la 2,5-diméthylpyrazine, au *p*-xylène et au mésitylène. Nous avons obtenu la structure complète de ces deux derniers composés ainsi que des indications sur la rotation interne des groupements méthyles.

Les spectres que nous avons à interpréter étaient d'une grande complexité et auraient nécessité des calculs rédhibitoirement longs si nous avions dû recourir aux procédures habituelles. Nous avons donc été amené à mettre au point une

méthode d'analyse adaptée à des systèmes de spins de cette importance.

Les bases théoriques, conduisant à l'interprétation des spectres RMN des molécules partiellement orientées, seront exposées dans le premier chapitre de ce travail. Les équations permettant de calculer un spectre théorique seront établies dans le chapitre 2. Les méthodes de calcul numérique et d'interprétation seront développées au chapitre 3. Enfin, les résultats expérimentaux et leur interprétation seront rassemblés dans le quatrième chapitre.

REFERENCES.

- (¹) G.W. GRAY, "Molecular structure and properties of liquid crystals" - Academic Press (1962)
- (²) A. SAUPE et G. ENGLERT, Phys.Rev.Lett., 11, 462, (1963)

Chapitre 1

BASES THEORIQUES DU CALCUL DES SPECTRES RMN EN MILIEU NEMATIQUE

Ce chapitre est consacré essentiellement à l'établissement de l'hamiltonien relatif à un système de spins nucléaires appartenant à un ensemble de molécules plongées dans un milieu anisotrope. Nous supposerons en outre que celui-ci est tel que ces molécules acquièrent une orientation privilégiée dans la direction d'un champ magnétique intense. Ces conditions sont réalisées lorsqu'on étudie le spectre de résonance magnétique nucléaire d'un composé dissous dans un solvant nématique.

1.1. GENERALITES.

Nous ne nous préoccupons ici que de l'énergie électromagnétique absorbée par un système de spins nucléaires. Seules, la fréquence et l'intensité relative des bandes d'absorption nous intéresseront, c'est-à-dire que nous laissons de côté les largeurs de raies et le phénomène de saturation dont sont responsables les processus de relaxation. Nous notons cependant que ceux-ci sont essentiels puisque, dans les conditions habituelles de l'expérience, ils maintiennent constantes les populations des différents niveaux d'énergie, ce qui rend possible l'observation de signaux RMN.

Nous allons tout d'abord considérer l'exemple simple de la molécule libre. Nous supposons, pour des raisons de simplicité, qu'elle comporte deux noyaux de même nature (notés 1 et 2) possédant un moment de spin auquel est associé un moment magnétique $\vec{\mu}$. Si cette molécule est placée dans une induction magnétique $\vec{H}_0$, chaque moment subit, en premier lieu, une interaction Zeeman d'énergie $-\vec{\mu}\vec{H}_0$. Si nous considérons maintenant une collection de molécules identiques, cette interaction est responsable de la polarisation des différents moments magnétiques, certains parallèlement, d'autres antiparallèlement au champ, les premiers étant les plus nombreux. L'absorption d'énergie électro-magnétique permet de passer de l'état de plus faible énergie à l'autre. Au terme Zeeman, qui est prépondérant, s'ajoutent des interactions beaucoup plus faibles. Il s'agit, d'une part d'un couplage intramoléculaire, dit *couplage scalaire* ou J, qui se transmet par les électrons de liaison et qui provoque un éclatement des raies d'absorption, mesuré par la quantité J (celle-ci n'excède pas 20 Hertz si les deux noyaux considérés sont des protons) ⁽¹⁾. D'autre part, l'interaction directe entre deux dipôles magnétiques $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ est plus importante ; elle peut être inter ou intra-moléculaire et a pour expression ⁽²⁾ :

$$E_D = \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \vec{r})(\vec{\mu}_2 \vec{r})}{r^5} \quad (1.1)$$

$\vec{r}$ représente le rayon vecteur joignant les noyaux 1 et 2.

D'après ce qui a été dit plus haut, les deux dipôles peuvent être parallèles ou antiparallèles. Dans le premier cas, (figure 1.1), l'énergie d'interaction s'écrit $E = \mu^2 \left(\frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3} \right)$ si comme nous l'avons supposé, $\mu_1 = \mu_2 = \mu$. S'ils sont antiparallèles, cette énergie se transforme en $-E$. Il faut donc s'attendre à un éclatement des raies d'absorption proportionnel à

$$\mu^2 < \frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3} > \quad (1.2)$$

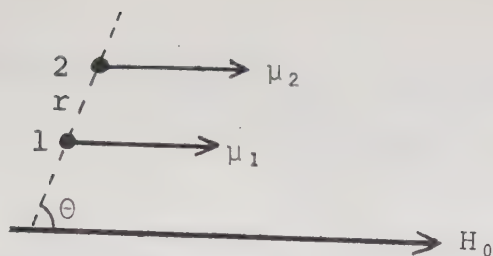


Figure 1.1

La moyenne, indiquée par les crochets, doit être effectuée sur toutes les molécules présentes dans l'échantillon étudié.

Il est possible d'atteindre, au moyen de l'expression (1.2), plusieurs conclusions qualitatives :

a. Si les noyaux en interaction appartiennent à la même molécule et si on fait abstraction des vibrations, (1.2) devient $\mu^2/r^3 \langle 1 - 3\cos^2\theta \rangle$; le terme entre crochets représente alors l'orientation moyenne du rayon vecteur par rapport à la direction de l'induction H_0 . En milieu isotrope, $\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{3}$ et les couplages directs n'interviennent pas. Ils jouent, en revanche, un rôle essentiel si les molécules étudiées sont partiellement orientées. Dans un milieu nématique, par exemple, les éclatements dus à ces couplages peuvent atteindre plusieurs milliers de Hertz.

b. Deux noyaux appartenant à des molécules différentes subissent aussi cette interaction dipolaire. Cependant les molécules du soluté, au sein de la substance nématique, conservent une liberté de translation (³), il en résulte que leurs noyaux ne seront pas affectés en moyenne par des interactions *inter-moléculaires* de ce type ; quant aux molécules de solvant, leurs protons subissent également ces interactions directes mais, comme ils sont en très grand nombre, on observe des bandes très larges pratiquement dépourvues de structure fine.

A partir de ces considérations qualitatives, il est possible de prévoir l'allure du spectre RMN d'un soluté partiellement orienté dans une phase nématique : des bandes très larges

attribuables au solvant et auxquelles sera superposé un spectre fin correspondant au soluté, régi essentiellement par les couplages dipôle-dipôle intra-moléculaires.

Nous allons maintenant aborder un traitement rigoureux fondé sur le formalisme quantique.

1.2. L'HAMILTONIEN DE LA MOLECULE LIBRE.

Nous considérons tout d'abord une molécule isolée, comportant n noyaux doués d'un moment de spin et placée dans une induction magnétique intense H_0 , dirigée selon la direction 3 d'un repère fixe noté $(1,2,3)$. Nous désignerons par $\vec{\mu}_i$ le moment magnétique du noyau i associé au moment de spin $\vec{I}_i$ (d'une façon générale, les indices inférieurs seront relatifs à la numérotation des noyaux et les indices supérieurs à une des directions du système d'axes). Chaque noyau interagit, d'une part avec le champ externe, d'autre part avec les autres noyaux de la molécule.

a. Interaction avec l'induction magnétique principale H_0 .

Du point de vue classique, cette interaction s'écrit $-\vec{\mu}_i \cdot \vec{H}_{0i}$ (1.3), où $\vec{H}_{0i}$ est le champ magnétique vu par le noyau considéré. Il est possible d'exprimer $\vec{H}_{0i}$ en fonction de grandeurs moléculaires en introduisant un tenseur d'écran qui dépend de l'environnement électronique de ce noyau. Nous devons tenir compte ici d'un tenseur alors qu'en milieu isotrope seule la trace de ce tenseur intervient. Ainsi, le $k^{i\text{ème}}$ composante du

champ qui s'exerce sur celui-ci s'écrit ⁽¹⁾ :

$$H_{0i}^k = (\delta_{k,3} - \rho_i^{k,3}) H_0 \quad (1.4)$$

δ est le symbole de Kronecker, $\rho_i^{k,3}$ est l'élément $(k,3)$ du tenseur d'écran relatif au noyau i . La relation de base $\vec{\mu} = \gamma \hbar \hat{I}$ permet d'introduire les opérateurs de spins et d'exprimer en Hertz la contribution du terme Zeeman à l'Hamiltonien :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^3 \frac{\gamma_i}{2\pi} (\delta_{k,3} - \rho_i^{k,3}) H_0 \hat{I}_i^k$$

Les coefficients du tenseur d'écran sont petits devant l'unité ⁽⁴⁾ ; par conséquent, $(1 - \rho_i^{3,3}) H_0$ est prépondérant alors que les deux autres termes sont négligeables ; l'expression précédente devient :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i}{2\pi} (1 - \rho_i^{3,3}) H_0 \hat{I}_i^3 \quad (1.5)$$

b. Interaction avec les autres moments.

L'interaction entre deux moments magnétiques $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$, qu'il s'agisse de couplage direct (vide supra) ou de couplage scalaire ⁽¹⁾, peut se mettre sous la forme :

$$\sum_{k,\ell} B_{ij}^{k,\ell} \hat{I}_i^k \hat{I}_j^\ell \quad (1.6)$$

où $B_{ij}^{k,\ell}$ est l'élément (k,ℓ) du tenseur symétrique de couplage entre les noyaux i et j .

Le terme Zeeman, qui se chiffre en dizaines de Megahertz , est prépondérant par rapport à cette interaction qui est de

l'ordre de quelques kilohertz . Or, les fonctions propres du terme Zeeman sont celles de l'opérateur $\hat{F}^3$ qui est associé à la composante selon 3 du moment total de spin. On est donc tenté de considérer les termes de (1.6) qui ne commutent pas avec $\hat{F}^3$ comme une perturbation. En fait, il a été démontré que ces termes ont une influence minime sur les valeurs propres de $\hat{H}$ ⁽⁵⁾ (quelques centièmes de Hertz). Nous sommes par conséquent amené à négliger dans (1.6) les opérateurs ne commutant pas avec $\hat{F}^3$. Pour cela, il est commode de substituer $\hat{I}_i^1$ et $\hat{I}_i^2$ par $\hat{I}_i^+$ et $\hat{I}_i^-$ qui sont définis par les relations ci-dessous :

$$\hat{I}_i^+ = \hat{I}_i^1 + i\hat{I}_i^2 \quad \hat{I}_i^- = \hat{I}_i^1 - i\hat{I}_i^2 \quad (1.7)$$

Il devient ainsi apparent que des termes du type $\hat{I}_i^+\hat{I}_j^+$, $\hat{I}_i^-\hat{I}_j^-$, $\hat{I}_i^3\hat{I}_j^+$ etc ... devront être laissés de côté et (1.6) s'écrit :

$$\frac{1}{4} (B_{ij}^{1,1} + B_{ij}^{2,2}) (\hat{I}_i^+\hat{I}_j^- + \hat{I}_i^-\hat{I}_j^+) + B_{ij}^{3,3} \hat{I}_i^3\hat{I}_j^3$$

Nous pouvons maintenant écrire l'Hamiltonien de la molécule isolée en remarquant que les différents éléments tensoriels qui y figurent se réfèrent à un système d'axes fixe, ce qui suppose une orientation donnée de la molécule par rapport à ce repère. Il vient :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\gamma_i}{2\pi} (1 - \rho_i^{3,3}) H_0 \hat{I}_i^3 + \sum_{i < j} \left[\frac{1}{4} (B_{ij}^{1,1} + B_{ij}^{2,2}) (\hat{I}_i^+\hat{I}_j^- + \hat{I}_i^-\hat{I}_j^+) + B_{ij}^{3,3} \hat{I}_i^3\hat{I}_j^3 \right] \quad (1.8)$$

1.3. L'HAMILTONIEN D'UN ENSEMBLE DE MOLECULES.

L'Hamiltonien qui permettra de calculer un spectre RMN réel doit tenir compte de toutes les molécules de l'échantillon, ce qui implique le calcul de quantités moyennes pour les différents coefficients tensoriels apparaissant dans (1.8). Pour cela, nous sommes amené à considérer toutes les orientations possibles de ces molécules par rapport à un référentiel fixe. Ces grandeurs moyennes ne pourront être reliées à des paramètres moléculaires que dans la mesure où elles seront évaluées en fonction de tenseurs définis dans un repère lié à la molécule. En milieu isotrope, ce genre de calcul ne présente aucune difficulté et on aboutit au tiers de la trace du tenseur, quantité indépendante du système d'axes choisi. En revanche, un milieu nématique est responsable d'une orientation préférentielle dans la direction du champ magnétique et il s'avèrera nécessaire de définir des paramètres qui décriront la distribution des orientations autour de cette direction privilégiée. Dans le développement qui va suivre, nous nous inspirons du raisonnement suivi par SAUPE ⁽⁶⁾. (Un traitement, fondé sur un développement en fonctions sphériques et conduisant aux mêmes résultats a été publié par SNYDER ⁽¹¹⁾).

Nous remarquons tout d'abord qu'un élément $T^{k,\ell}$ d'un tenseur symétrique se transforme comme le produit des composantes X^k et Y^ℓ de deux vecteurs $\vec{X}$ et $\vec{Y}$, si on procède à des changements d'axes. Comme ce seront les seules opérations effectuées lors des calculs de moyennes, nous sommes autorisé à raisonner sur le produit $X^k Y^\ell$.

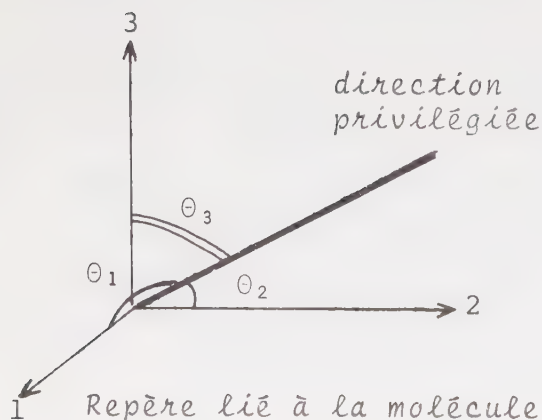
Nous avons utilisé de cette propriété pour établir la valeur moyenne d'un coefficient tensoriel pour une orientation privilégiée selon l'axe 3 du système d'axes fixes. Ce calcul, effectué

dans l'annexe 1, conduit à la relation :

$$\langle T^{k,l} \rangle = \frac{1}{3} \delta_{k,l} \left\{ \sum_r t^{r,r} + \left[\frac{3}{2} l(l-3) + 2 \right] \sum_{r,s} S_{r,s} t^{r,s} \right\} \quad (1.9)$$

$\langle T^{k,l} \rangle$ est la quantité moyenne accessible par l'expérience, les indices k et l se rapportant au référentiel fixe. t est le tenseur correspondant exprimé dans un système d'axes lié à la molécule dont les directions sont repérées par $r, s \dots$. Les $S_{r,s}$ sont des coefficients traduisant la distribution des orientations des molécules étudiées ; ils sont donnés par la relation :

$$S_{r,s} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \theta_r \cos \theta_s - \delta_{r,s} \rangle \quad (1.10)$$



$\cos \theta_1, \cos \theta_2, \cos \theta_3$ sont les cosinus directeurs de l'axe d'orientation préférentielle (le champ magnétique principal) par rapport au repère lié à la molécule.

Les coefficients $S_{r,s}$ peuvent être considérés comme les éléments d'une matrice symétrique 3×3 , appelée matrice de SAUPE.

La somme des carrés des cosinus directeurs étant égale à l'unité, la trace de cette matrice est nulle. Par conséquent, la définition de la distribution d'orientation des molécules d'un soluté au sein d'une phase nématique requiert, au plus, cinq paramètres différents. Il est à noter que, pour un milieu isotrope, la matrice de SAUPE est nulle.

Revenons maintenant à l'Hamiltonien (1.8). Les considérations qui précèdent nous conduisent à calculer $\langle \rho_i^{3,3} \rangle, \langle B_{ij}^{1,1} + B_{ij}^{2,2} \rangle$

et $\langle B_{ij}^{3,3} \rangle$. En appliquant la formule (1.9), il vient, pour la première de ces quantités :

$$\langle \rho_i^{3,3} \rangle = \sigma_i + \frac{2}{3} \sum_{r,s} S_{r,s} \sigma_i^{r,s} \quad (1.11)$$

$\sigma_i^{r,s}$ représente l'élément r,s du tenseur d'écran défini dans le repère lié à la molécule ; σ_i , égal au tiers de la trace de ce tenseur, n'est autre que le coefficient d'écran qui fixe les déplacements chimiques en milieu isotrope. En procédant de même pour les deux autres termes, nous pouvons écrire :

$$\langle \frac{1}{4} (B_{ij}^{1,1} + B_{ij}^{2,2}) \rangle = \frac{1}{6} \left(\sum_r b_{ij}^{r,r} - \sum_{r,s} S_{r,s} b_{ij}^{r,s} \right) \quad (1.12)$$

$$\langle B_{ij}^{3,3} \rangle = \frac{1}{3} \sum_r b_{ij}^{r,r} + \frac{2}{3} \sum_{r,s} S_{r,s} b_{ij}^{r,s} \quad (1.13)$$

Nous devons maintenant examiner la nature de ces couplages de façon à expliciter les relations (1.12) et (1.13)

a. Le couplage scalaire.

Comme nous l'avons vu, il s'agit de l'interaction entre les moments de spin nucléaire par l'intermédiaire des électrons de liaison. Soit $J_{ij}^{r,s}$ un élément du tenseur afférant à ce type de couplage et J_{ij} le tiers de sa trace, qui est la grandeur mesurée en milieu isotrope. Définissons la quantité $J_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{r,s} S_{r,s} J_{ij}^{r,s}$ (1.14), qui traduira l'anisotropie de cette interaction.

La contribution de ces couplages scalaires à (1.12) et (1.13) s'écrit alors :

$$\langle \frac{1}{4} (B_{ij}^{1,1} + B_{ij}^{2,2}) \rangle_J = \frac{1}{2} (J_{ij} - J_{ij}) \quad (1.15)$$

$$\langle B_{ij}^{3,3} \rangle_J = J_{ij} + 2J_{ij} \quad (1.16)$$

b. Le couplage direct.

Il s'agit de l'interaction directe dipôle magnétique-dipôle magnétique dont l'expression est donnée par la formule (1.1). Nous désignerons par x_{ij}^r les composantes du rayon vecteur r_{ij} dans le repère lié à la molécule. Les coefficients du tenseur associé à ce type de couplage sont obtenus en passant des moments aux opérateurs de spins :

$$(b_{ij}^{r,s})_D = - \frac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{2\pi} \left(- \frac{\delta_{r,s}}{r_{ij}^3} + \frac{3x_{ij}^r x_{ij}^s}{r_{ij}^5} \right) \quad (1.17)$$

La trace de ce tenseur est nulle. En effet :

$$\text{Tr} (b_{ij})_D = \sum_r b_{ij}^{r,r} = - \frac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{2\pi} \left(- \frac{3}{r_{ij}^3} + 3 \sum_r \frac{x_{ij}^r x_{ij}^r}{r_{ij}^5} \right) = 0$$

Il s'ensuit que ces interactions ne peuvent être détectées en milieu isotrope.

Le calcul des moyennes selon les formules (1.12) et (1.13) nécessite, au surplus, l'évaluation de $\sum_{r,s} S_{r,s} b_{ij}^{r,s}$:

$$\sum_{r,s} S_{r,s} b_{ij}^{r,s} = - \frac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{2\pi} \sum_{r,s} S_{r,s} \left(- \frac{\delta_{r,s}}{r_{ij}^3} + \frac{3x_{ij}^r x_{ij}^s}{r_{ij}^5} \right)$$

Comme la trace de la matrice S est nulle, cette expression se simplifie en : $-\frac{3\hbar \gamma_i \gamma_j}{2\pi} \sum_{r,s} S_{r,s} \frac{x_{ij}^r x_{ij}^s}{r_{ij}^5}$. On est alors amené à définir une nouvelle quantité D_{ij} , appelée *couplage direct*.

$$D_{ij} = - \frac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{2\pi} \sum_{r,s} S_{r,s} \frac{x_{ij}^r x_{ij}^s}{r_{ij}^5} \quad (1.18)$$

La contribution de ces couplages directs à (1.12) et à (1.13) devient :

$$\langle B_{ij}^{3,3} \rangle_D = -\frac{1}{2} D_{ij} \quad (1.19)$$

$$\langle \frac{1}{4} (B_{ij}^{1,1} + B_{ij}^{2,2}) \rangle_D = 2 D_{ij} \quad (1.20)$$

c. L'Hamiltonien total.

Nous sommes dès lors en mesure d'écrire l'Hamiltonien total en rassemblant les expressions (1.11), (1.15), (1.16) (1.19) et (1.20). Il vient :

$$\hat{H} = \sum_i v_i \hat{I}_i^3 + \sum_{i < j} \left[\frac{1}{2} (J_{ij} - D_{ij}) (\hat{I}_i^+ \hat{I}_j^- + \hat{I}_i^- \hat{I}_j^+) + (J_{ij} + 2D_{ij}) \hat{I}_i^3 \hat{I}_j^3 \right] \quad (1.21)$$

La signification des différents paramètres moléculaires intervenant dans cette expression est donnée ci-dessous.

$$v_i = \frac{\gamma_i H_0}{2\pi} \left(1 - \sigma_i - \frac{2}{3} \sum_{r,s} S_{r,s} \sigma_i^{r,s} \right) \quad (1.22)$$

est la fréquence de résonance du noyau i.

J_{ij} sont les constantes de couplages scalaires.

Les grandeurs notées D_{ij} se composent des couplages directs et d'un terme dû à l'anisotropie des couplages scalaires :

$$D_{ij} = \frac{\gamma_i \gamma_j}{2\pi} \sum_{r,s} S_{r,s} \frac{x_{ij}^r x_{ij}^s}{r_{ij}^5} + \frac{1}{3} \sum_{r,s} S_{r,s} J_{ij}^{r,s} \quad (1.23)$$

Il a été démontré ⁽³⁾ que le deuxième terme de (1.23) pouvait être négligé dans le cas d'interactions proton-proton et il s'ensuit que $\mathcal{D}_{ij}$ dépend seulement de la géométrie de la molécule et de ses paramètres d'orientation. Cependant, cette propriété n'est plus vraie pour des couplages proton-fluor ou fluor-fluor ⁽⁷⁾.

Nous remarquons en outre que si $\mathcal{D}_{ij} \equiv 0$, on retrouve bien l'Hamiltonien qui régit les spectres RMN en milieu anisotrope. Signalons enfin que nous n'avons pas abordé le problème des noyaux de spin supérieur à 1/2 pour lesquels il faudrait tenir compte de l'interaction quadrupolaire ⁽⁶⁾, notre travail portant uniquement sur la RMN du proton.

1.4. GRANDEURS STRUCTURALES ACCESSIBLES PAR RMN EN MILIEU ANISOTROPE.

L'expression (1.21) de l'Hamiltonien total nous indique que l'analyse d'un spectre nous conduira à trois types de grandeurs : ν_i , J_{ij} et D_{ij} . La première permet en principe d'obtenir des informations sur l'anisotropie du tenseur d'écran dans la mesure où σ_i est connu. L'évaluation de cette dernière quantité pose de sérieux problèmes puisqu'elle n'a pas forcément la même valeur lorsque la molécule est insérée dans une phase nématique. Les résultats obtenus jusqu'ici semblent soulever bon nombre de controverses ⁽⁸⁾ et nous laisserons cette question de côté. Les couplages indirects J_{ij} sont en principe identiques à ceux qui interviennent en milieu isotrope. Cette propriété a pu être vérifiée lorsque la précision des mesures autorisait la détermination simultanée des couplages directs

et indirects (⁹). Généralement, lors de l'analyse d'un spectre, ces couplages scalaires seront fixés à leur valeur en milieu isotrope, de manière à réduire le nombre de paramètres à déterminer et leur assurer, par voie de conséquence, une précision plus grande.

Restent les couplages directs D_{ij} dont la connaissance représente l'intérêt majeur de ces expériences. En effet, ceux-ci peuvent être directement reliés aux composantes du rayon vecteur $\mathbf{r}_{ij}$ joignant les deux noyaux i et j . En explicitant (1.18), on obtient :

$$D_{ij} \left[\sum_r (x_{ij}^r)^2 \right]^5 - K^2 \left[\sum_{r,s} S_{r,s} x_{ij}^r x_{ij}^s \right]^2 = 0 \quad (1.24)$$

où $K = -\frac{\hbar \gamma_H^2}{2\pi}$; γ_H étant le rapport gyromagnétique du proton

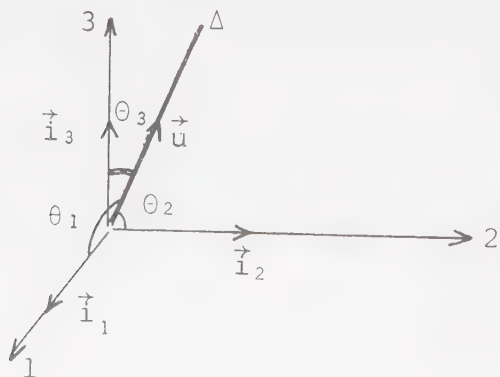
puisque, dans ce travail, nous ne nous préoccupons que d'interactions entre protons. L'ensemble des équations telles que (1.24) pour tous les couplages D_{ij} de la molécule étudiée, constitue un système où les inconnues sont, d'une part les coefficients d'orientation $S_{ij}^{r,s}$, d'autre part les composantes des rayons vecteurs. En supposant le nombre d'équations supérieur ou égal au nombre d'inconnues, il est évident que nous devrions néanmoins nous donner l'une d'elles car les seconds membres de ce système sont nuls. Les paramètres d'orientation étant *a priori* totalement inconnus, nous serons contraint de nous fixer au moins l'un des x_{ij}^r . Nous déduirons alors les autres éléments de la géométrie de la molécule ainsi que les paramètres d'orientation. Une autre façon de procéder consiste à éliminer les paramètres d'orientation par une suite de manipulations algébriques sur l'ensemble des équations (1.24). On aboutit ainsi à des rapports de distances interatomiques. Cette démarche est particulièrement indiquée lorsque la symétrie de la molécule permet de réduire le nombre de ces paramètres d'orientation.

Nous devons remarquer que le signe de ces couplages D_{ij} ne peut être obtenu sans ambiguïté si ces couplages indirects J_{ij} sont négligeables. En effet, en se reportant à (1.21), on constate qu'un changement de signe des D_{ij} n'altérerait en rien les fréquences des différentes transitions. En revanche, si les couplages scalaires ont une influence, et comme leur signe est connu, les couplages directs pourront être déterminés en grandeur et en signe. Il en sera de même, par voie de conséquence, pour les paramètres d'orientation.

Enfin, en nous référant à la formule (1.2), nous notons qu'une distance r obtenue par cette méthode est en fait $\langle r^{-3} \rangle$, la moyenne étant effectuée sur les différents états de vibrations moléculaires.

1.5. INCIDENCE DE LA SYMETRIE SUR LA MATRICE D'ORIENTATION.

Lorsque la molécule étudiée possède certains éléments de symétrie, un choix approprié du système d'axes liés à la molécule permet de simplifier la matrice d'orientation S . Nous proposons, dans ce paragraphe, une démonstration fondée sur la théorie des groupes qui nous donnera directement la structure de S à partir de la table des caractères.



Soit Δ la direction privilégiée et $X_1 = \cos\theta_1$, $X_2 = \cos\theta_2$, $X_3 = \cos\theta_3$ ses cosinus directeurs dans le repère lié à la molécule. Les coefficients d'orientation dépendent de quantités du type $\langle X_r X_s \rangle$, les moyennes étant effectuées sur

toutes les orientations possibles du référentiel par rapport à Δ ou, ce qui revient au même, en fixant le repère (1,2,3) et en faisant varier Δ selon les différentes positions que peut prendre la molécule par rapport à cet axe. Pour des raisons de commodité, nous retiendrons cette dernière façon de procéder.

Supposons alors que la molécule étudiée appartienne à un groupe de symétrie G d'ordre g . L'action de toute opération $R \in G$ se traduit sur X_1 , X_2 et X_3 par une transformation linéaire. L'ensemble de ces transformations définit une représentation T du groupe et deux situations sont à envisager : suivant que T est ou non irréductible. Le premier cas implique que $\vec{i}_1$, $\vec{i}_2$ et $\vec{i}_3$ sont les vecteurs de base d'une représentation irréductible tridimensionnelle (les groupes T_d et O_h constituent des exemples d'une telle éventualité). Dans le deuxième cas, deux possibilités existent : ou bien T se réduit en une matrice 2×2 et un élément diagonal, ou bien T se réduit en 3 éléments diagonaux. De toute façon, nous choisirons toujours un système d'axes apte à faire apparaître les réductions.

Nous allons chercher de quelle façon se transforment les produits $X_r X_s$ sous l'effet de toutes les opérations du groupe puis nous en prendrons la moyenne $\overline{X'_r X'_s}$ qui intervient implicitement dans le calcul des coefficients de la matrice S . En effet, deux orientations, qui se déduisent l'une de l'autre par une opération du groupe, sont également probables. Ces calculs nous renseigneront donc sur la nullité ou l'égalité de certains paramètres d'orientation.

a. La représentation est irréductible.

La représentation étant réelle et unitaire, nous pourrions tirer profit de la relation suivante, issue du lemme de SCHUR (10) :

$$\frac{1}{g} \sum_R u_{rs}^\alpha(R) u_{r's'}^\beta(R) = \frac{1}{v_\alpha} \delta_{rr'} \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.25)$$

$\sum$ est un symbole de sommation, δ est le symbole de Kronecker (deux représentations distinctes seront repérées par α et β ; v_α est la dimension de la représentation).

Les coefficients u sont les éléments des transformations linéaires associées à chaque opération R :

$$X'_1 = RX_1 = u_{11}(R)X_1 + u_{12}(R)X_2 + u_{13}(R)X_3 \quad (1.26)$$

Des relations analogues sont obtenues pour X'_2 et X'_3 et on peut alors passer au calcul des moyennes. Ainsi :

$$\begin{aligned} \overline{X'_1 X'_2} = \frac{1}{g} & \left[X_1^2 \sum_R u_{11}(R) u_{21}(R) + X_2^2 \sum_R u_{12}(R) u_{22}(R) \right. \\ & + X_3^2 \sum_R u_{13}(R) u_{23}(R) \\ & \left. + X_1 X_2 \left(\sum_R u_{11}(R) u_{22}(R) + \sum_R u_{12}(R) u_{21}(R) \right) + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.27)$$

En nous référant à la relation (1.25), nous constatons que cette moyenne est nulle. Il en va de même, par conséquent, pour tous les éléments extra-diagonaux de la matrice d'orientation S .

Examinons maintenant la moyenne des carrés des cosinus directeurs. Il vient :

$$\begin{aligned} \overline{X_1^2} = \frac{1}{g} & \left[X_1^2 \sum_R u_{11}^2(R) + X_2^2 \sum_R u_{12}^2(R) + X_3^2 \sum_R u_{13}^2(R) \right. \\ & + 2 X_1 X_2 \sum_R u_{11}(R) u_{12}(R) + 2 X_1 X_3 \sum_R u_{11}(R) u_{13}(R) \\ & \left. + 2 X_2 X_3 \sum_R u_{12}(R) u_{13}(R) \right] \end{aligned} \quad (1.28)$$

qui devient, grâce à (1.25) :

$$\overline{X}_1^2 = \frac{1}{3} (X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) = \frac{1}{3}$$

Par conséquent, $S_{11} = S_{22} = S_{33} = 0$, puisque la trace de la matrice de SAUPE est nulle.

Cette matrice est donc nulle en totalité ; on démontre ainsi que des molécules possédant une symétrie T_d ou O_h ne peuvent être orientées.

b. La représentation est réductible.

1ère éventualité : la réduction conduit, pour la matrice constituée des u_{ij} , à une décomposition en deux blocs : une matrice 2x2 et un élément diagonal. Cette situation est illustrée par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} X_1' &= RX_1 = u_{11}(R)X_1 + u_{12}(R)X_2 \\ X_2' &= RX_2 = u_{21}(R)X_1 + u_{22}(R)X_2 \\ X_3 &= RX_3 = u_{33}(R)X_3 \end{aligned}$$

En appliquant un raisonnement similaire à celui du paragraphe précédent, on aboutit aux résultats ci-dessous :

$$\begin{aligned} \overline{X_1' X_2'} &= \overline{X_1' X_3'} = \overline{X_2' X_3'} = 0 \\ \overline{X_1'^2} &= \overline{X_2'^2} = (X_1^2 + X_2^2)/2 \\ \overline{X_3'^2} &= X_3^2 \end{aligned} \tag{1.29}$$

On en déduit que les éléments extra-diagonaux de S sont nuls tandis que $S_{11} = S_{22} = -S_{33}/2$. Nous en concluons qu'une molécule possédant ce type de symétrie peut effectivement s'orienter, un seul paramètre permettant de décrire cette orientation.

2ème éventualité : la matrice associée à la représentation est diagonale, c'est-à-dire que tous les $u_{ij}(R)$, pour i différent de j , sont nuls.

Nous devons en fait nous préoccuper de trois sous-cas :

- Les trois éléments diagonaux sont distincts et les relations de transformation s'écrivent :

$X'_1 = u_{11}(R)X_1$; $X'_2 = u_{22}(R)X_2$; $X'_3 = u_{33}(R)X_3$. Il s'ensuit que $\overline{X'_1 X'_2}$, $\overline{X'_1 X'_3}$ et $\overline{X'_2 X'_3}$ sont nuls et il en va de même, par voie de conséquence, des éléments non diagonaux de S . En revanche $\overline{X'_1}^2 \neq \overline{X'_2}^2 \neq \overline{X'_3}^2$, et les trois coefficients diagonaux de la matrice d'orientation sont différents. La trace de S étant nulle, on en conclut que deux paramètres suffiront à définir l'orientation.

- Deux des éléments sont identiques, par exemple u_{11} et u_{22} , ce qui signifie que X_1 et X_2 appartiennent à la même représentation. En appliquant (1.25), nous observons alors que $\overline{X'_1 X'_2}$ est différent de zéro. Par conséquent, nous devons ici avoir recours à trois coefficients : S_{11} , S_{22} et S_{12} , sachant que $S_{33} = -S_{11} - S_{22}$.

- Enfin, si les trois éléments diagonaux sont identiques, on démontre, en suivant des raisonnements analogues, que les coefficients extra-diagonaux de S sont différents.

A partir de ces considérations théoriques, il est facile de connaître la structure de la matrice d'orientation en se reportant aux tables de caractères. Celles-ci nous renseignent sur la façon de choisir le système d'axes adapté aux symétries de la molécule (¹⁰). En outre, les représentations irréductibles qui, comme nous l'avons vu, permettent de simplifier S , y sont indiquées.

Le Tableau ci-dessous résume les conclusions auxquelles nous venons d'aboutir.

Représen- tation T	S	Exemples Groupe Molécule
<i>irréductible</i>	matrice d'orientation nulle	O_h, T_d
<i>réductible</i> matrice 2x2 + élément diagonal	$S_{11}=S_{22}=-\frac{S_{33}}{2}$ $S_{ij}=0$ pour $i \neq j$	D_{3h} Mésitylène C_3
<i>réductible</i> 3 éléments diagonaux distincts	$S_{11} \neq S_{22} \neq S_{33}$ avec $\sum_i S_{ii}=0$ $S_{ij}=0$ pour $i \neq j$	D_{2h} p-Xylène Tétrachloro- p-Xylène C_{2v} Chlorobenzène D_2
<i>réductible</i> 3 éléments diagonaux, les deux premiers étant identiques	$S_{11} \neq S_{22} \neq S_{33}$ avec $\sum_i S_{ii}=0$ $S_{12} \neq 0$ $S_{13}=S_{23}=0$	C_{2h} 2,5 Dichloro- p-Xylène 2,5 Diméthyl- pyrazine C_2
<i>réductible</i> 3 éléments diagonaux identiques	$S_{11} \neq S_{22} \neq S_{33}$ avec $\sum_i S_{ii}=0$ $S_{12} \neq S_{13} \neq S_{23}$	C_i

Cette discussion serait incomplète si nous omettions le cas des molécules animées de mouvements internes. En effet, si ces derniers sont plus rapides que la réorientation d'ensemble de la molécule au sein du solvant, nous sommes autorisé à considérer une symétrie moyenne effectuée sur les différentes positions que peuvent adopter les groupements mobiles. C'est en tenant compte de cette remarque que nous avons déterminé le groupe de symétrie des composés qui apparaissent dans le Tableau ci-dessus et qui seront étudiés plus loin.

REFERENCES.

- (¹) J.A. POPLÉ, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN
"High resolution nuclear magnetic resonance"
Mc Graw Hill Book Company, Inc. (1959)
- (²) J. BARRIOL
"Les moments dipolaires"
Gauthier-Villars (1957)
- (³) P. DIEHL et C.L. KHETRAPAL
"NMR of oriented molecules" dans "NMR basic principles and progress",
vol. 1, Springer-Verlag (1969)
- (⁴) J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE
"High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy"
Pergamon Press (1966)
- (⁵) A.D. BUCKINGHAM et K.A. Mc LAUCHLAN
"NMR of partially oriented molecules" dans "Progress in NMR spectroscopy"
vol. 2, Pergamon Press (1967)
- (⁶) A. SAUPE
Zeit.Naturf. 19a, 161, (1964)
- (⁷) J.J. GERRISTEN et C. Mc LEAN
J.Magn.Resonance, 5, 44, (1971)

(⁸)

a. C.S. YANNONI

IBM J.Res.Dev., 15, 59, (1971)

b. K. HAYAMIZU et O. YAMAMOTO

J.Chem.Phys., 51, 1676, (1969)

c. A.D. BUCKINGHAM, E.E. BURNELL et C.A. de LANGE

J.Chem.Phys., 54, 3242, (1971)

(⁹) voir par exemple : J. LINDON et B.P. DAILEY
Mol.Phys., 20, 937, (1971)

(¹⁰) F.A. COTTON

"Chemical applications of group theory"
Interscience publishers (1963)

(¹¹) L.C. SNYDER

J.Chem.Phys., 43, 4041, (1965)

Chapitre 2

CALCUL D'UN SPECTRE THEORIQUE

Nous nous proposons ici d'établir les formules qui, à partir des déplacements chimiques des couplages scalaires et des couplages directs, nous permettront de construire la matrice associée à l'Hamiltonien, les valeurs et vecteurs propres de cette dernière conduisant, comme nous le verrons, aux fréquences et intensités relatives des différentes transitions du spectre. Nous montrerons en outre comment ces calculs se simplifient si on tient compte de l'équivalence magnétique et de la symétrie du système de spins.

Le calcul d'un spectre théorique est de première importance puisque sa confrontation avec l'expérience constitue la première étape de l'interprétation des résultats.

2.1. SYSTEMES DE SPINS DEPOURVUS DE SYMETRIE.

Rappelons en premier lieu la formule établie au Chapitre 1 donnant l'Hamiltonien relatif à un ensemble de molécules partiellement orientées.

$$\hat{H} = \sum_i \nu_i \hat{I}_i^z + \sum_{i < j} \left[\frac{1}{2} (J_{ij} - D_{ij}) (\hat{I}_i^+ \hat{I}_j^- + \hat{I}_i^- \hat{I}_j^+) + (J_{ij} + 2D_{ij}) \hat{I}_i^z \hat{I}_j^z \right] \quad (2.1)$$

(Pour des raisons de commodité, le symbole $\hat{I}_i^3$ a été remplacé par $\hat{I}_i^z$, z définissant la direction de l'induction magnétique prin-

cipale selon laquelle les molécules tendront à s'orienter).

Les fonctions de base, auxquelles s'applique cet Hamiltonien, sont classiquement les fonctions propres de l'opérateur $\hat{F}^Z = \sum_i \hat{I}_i^Z$ (1) dont les valeurs propres seront désignées par le symbole M_z .

Nous avons vu plus haut que cet opérateur commutait avec $\hat{H}$ et il en résulte que la matrice associée à l'Hamiltonien, si elle est construite à partir de cette base, se scindera en blocs répartis le long de la diagonale principale, chacun d'eux correspondant à une valeur propre de $\hat{F}^Z$. On écrit généralement ces fonctions de base sous la forme $\eta_1 \eta_2 \eta_3 \dots$ l'indice se référant à un des noyaux et η_i figurant α_i ou β_i qui sont les deux fonctions propres de l'opérateur $\hat{I}_i^Z$. Toutes les combinaisons possibles du type $\eta_1 \eta_2 \eta_3 \dots$ constituent la base, les fonctions sont alors classées selon la valeur propre de $\hat{F}^Z$ à laquelle elles correspondent. Le calcul des éléments de la matrice associée à $\hat{H}$ est fondé sur les relations de Pauli :

$$\begin{aligned} \hat{I}_i^Z |\alpha_i\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_i\rangle & \hat{I}_i^Z |\beta_i\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_i\rangle \\ \hat{I}_i^+ |\alpha_i\rangle &= 0 & \hat{I}_i^+ |\beta_i\rangle &= |\alpha_i\rangle \\ \hat{I}_i^- |\alpha_i\rangle &= |\beta_i\rangle & \hat{I}_i^- |\beta_i\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Le calcul des coefficients de l'Hamiltonien s'en déduit immédiatement. Soit ψ_r et ψ_s deux fonctions de base. Il vient pour l'élément diagonal H_{rr} :

$$H_{rr} = \langle \psi_r | \hat{H} | \psi_r \rangle = \sum_i \pm \frac{1}{2} v_i + \sum_{i < j} \pm \frac{1}{4} (J_{ij} + 2D_{ij}) \quad (2.3)$$

Dans le premier terme, le signe + implique que dans ψ_r $\eta_i = \alpha_i$ le signe - que $\eta_i = \beta_i$. Le deuxième terme est positif si η_i et

η_j sont de même nature. Il est négatif dans le cas contraire. Le coefficient non diagonal H_{rs} est calculé au moyen de la formule suivante :

$$H_{rs} = H_{sr} = \langle \psi_r | \hat{H} | \psi_s \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2} (J_{ij} - D_{ij}) \\ \text{ou } 0 \end{cases} \quad (2.4)$$

Ce terme est non nul si, et seulement si, les fonctions ψ_r et ψ_s ne diffèrent que par 2 éléments : η_i et η_j .

La diagonalisation des différents blocs nous fournit les valeurs et fonctions propres du système. Les fréquences de transition seront obtenues en faisant la différence entre les valeurs propres de deux blocs consécutifs puisque les seules transitions permises s'accompagnent d'une variation $|\Delta M_z|$ égale à l'unité ⁽¹⁾. En appelant Φ et Ψ les fonctions propres relatives aux deux niveaux de la transition, on calcule l'intensité relative de celle-ci selon la formule :

$$|\langle \Phi | \sum_i \hat{I}_i^+ | \Psi \rangle|^2 \quad \text{avec} \quad \hat{I}_i^+ = \frac{1}{2} (\hat{I}_i^+ + \hat{I}_i^-) \quad (2.5)$$

Ce genre de calcul, généralement effectué à l'aide d'un ordinateur, peut cependant s'avérer extrêmement long, voire impossible, si on a affaire à un système important de spins. C'est ainsi que le mésitylène (12 spins), traité de cette manière, nécessiterait la diagonalisation d'une matrice 924x924, calcul irréalisable dans la pratique. Dans de tels cas, on peut heureusement tirer parti de l'équivalence de certains noyaux et réduire de la sorte considérablement la taille des matrices.

2.2. EQUIVALENCE MAGNETIQUE.

La notion d'équivalence magnétique a largement été mise à profit dans l'interprétation des spectres RMN en milieu isotrope. Dans ce cas, plusieurs noyaux sont dits *magnétiquement équivalents* s'ils ont même déplacement chimique et s'ils sont couplés de manière identique aux autres spins de la molécule. Une étude théorique, appelée en anglais "composite particle", montre que la matrice associée à l'Hamiltonien se simplifie considérablement, moyennant la construction de fonctions de base adaptées à cette équivalence ⁽²⁾. En milieu anisotrope, les conditions pour que plusieurs noyaux soient magnétiquement équivalents sont plus restrictives et on parlera d'*équivalence magnétique complète* ("fully equivalent nuclei"), notion introduite par WOODMAN ⁽³⁾.

a. Définition et notations.

Considérons n_A noyaux constituant un sous-ensemble noté A. Ils seront dits *complètement équivalents* s'ils satisfont aux trois conditions suivantes :

- ils ont même fréquence de résonance :

$$\nu_1 = \nu_2 = \dots = \nu_{n_A}$$

- ils sont couplés de manière analogue à tout noyau k extérieur à A :

$$J_{1k} = J_{2k} = \dots = J_{n_A k} \quad D_{1k} = D_{2k} = \dots = D_{n_A k}$$

- tous les couplages, à l'intérieur du groupement A, sont identiques :

$$J_{12} = J_{13} = \dots = J_{23} = \dots = J_{AA}$$

$$D_{12} = D_{13} = \dots = D_{23} = \dots = D_{AA}$$

Ces trois conditions sont réalisées, par exemple, pour un groupement méthyle en rotation rapide.

Un système de spins possédant des groupements de noyaux complètement équivalents sera noté : $A_{n_A} B_{n_B} C_{n_C} \dots$. La théorie qui va être exposée s'applique de manière générale, c'est-à-dire que les groupements ne comportant qu'un noyau K, équivalent à aucun autre, ne sont pas exclus. L'indice $n_K = 1$ sera alors omis et il suffira de poser $J_{KK} = 0$ et $D_{KK} = 0$.

Nous désignerons par $\hat{I}_A^Z = \sum_{i=1}^{n_A} \hat{I}_i^Z$ la composante selon Oz du moment total de spin du groupement A et son carré par $(\hat{I}_A)^2 = \left[\sum_{i=1}^{n_A} (\hat{I}_i)^2 \right]$.

Enfin, nous aurons parfois recours à une forme de l'Hamiltonien équivalente à (2.1) :

$$\hat{H} = \sum_i v_i \hat{I}_i^Z + \sum_{i < j} (J_{ij} - D_{ij}) \hat{I}_i^Z \hat{I}_j^Z + \sum_{i < j} 3D_{ij} \hat{I}_i^Z \hat{I}_j^Z \quad (2.6)$$

b. Conséquence de la commutation d'un opérateur $\hat{X}$ avec $\hat{T} = \sum_i \hat{I}_i^Z$ et avec $\hat{H}$.

Il résulte de la permutation de $\hat{X}$ et $\hat{T}$ la possibilité de choisir un ensemble de fonctions propres, communes à ces deux opérateurs. Soit ψ et ψ' deux de ces fonctions et x et x' leurs valeurs propres selon $\hat{X}$.

La commutation de $\hat{X}$ et $\hat{T}$ se traduit par la relation suivante :

$$\langle \psi | \hat{X} \hat{T} | \psi' \rangle - \langle \psi | \hat{T} \hat{X} | \psi' \rangle = 0$$

qui devient, si on suppose $\hat{X}$ hermitique :

$$(x - x') \langle \psi | \hat{T} | \psi' \rangle = 0$$

Or, l'intensité de la transition $\psi \rightarrow \psi'$ étant proportionnelle à $|\langle \psi | \hat{T} | \psi' \rangle|^2$, nous en déduisons que des transitions sont interdites entre états correspondant à des valeurs de x différentes. Nous serons alors autorisé à décomposer le spectre en sous-spectres, chacun d'eux étant relatif à une valeur propre de $\hat{X}$.

Si l'Hamiltonien peut se mettre sous la forme d'une somme comportant $\hat{X}$, une autre propriété intéressante apparaît. Comme nous venons de le voir, une transition entre ψ et ψ' n'est permise que si $\hat{X}\psi = x\psi$ et $\hat{X}\psi' = x\psi'$; $\hat{X}$ intervenant dans l'Hamiltonien, E et E' peuvent être mis sous la forme : $E = E_1 + x$; $E' = E'_1 + x$. Comme la fréquence de la transition $\psi \rightarrow \psi'$ est égale à $E' - E$, il est clair que l'opérateur $\hat{X}$ pourra, dans ce cas, être omis dans l'Hamiltonien.

c. Nouvelle formulation de l'Hamiltonien.

Nous démontrons dans l'annexe 2 que : $\hat{W}_K = \sum_{\substack{i < j \\ i, j \in K}} (J_{ij} - D_{ij}) \hat{I}_i^z \hat{I}_j^z$ commute avec $\hat{H}$ et $\hat{T}$.

Tous les termes de (2.6), tels que $\hat{W}_K$, pourront donc être ignorés ce qui signifie, entre autres, que le couplage scalaire interne à un groupement n'a aucune influence sur le spectre.

En tenant compte de cette remarque et en se reportant aux conditions d'équivalence, l'Hamiltonien (2.6) se met sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_K v_K \hat{I}_K^z + \sum_{K < L} (J_{KL} - D_{KL}) \hat{I}_K^z \hat{I}_L^z + 3 \sum_{K < L} D_{KL} \hat{I}_K^z \hat{I}_L^z \\ & + 3 \sum_K D_{KK} \left(\sum_{\substack{i < j \\ i, j \in K}} \hat{I}_i^z \hat{I}_j^z \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

(l'indice K se réfère aux différents groupements de noyaux équivalents).

En développant le dernier terme de (2.7), il vient :

$$3 \sum_K D_{KK} \left(\sum_{i < j} \hat{I}_i^z \hat{I}_j^z \right) = \frac{3}{2} \sum_K D_{KK} \left[(\hat{I}_K^z)^2 - \sum_{i \in K} (I_i^z)^2 \right]$$

Si nous supposons que tous les noyaux sont de spin 1/2, alors $\sum_{i \in K} (I_i^z)^2 = \frac{n_K}{4}$; c'est un terme constant qui peut, par conséquent, être omis dans l'Hamiltonien puisque seules les différences entre valeurs propres nous intéressent.

Finalement, en définissant des opérateurs $\hat{I}_K^+$ et $\hat{I}_K^-$ relatifs au sous-ensemble K, on obtient une simplification de l'Hamiltonien effectif s'appliquant à un système comportant des groupes de noyaux magnétiquement équivalents :

$$\begin{aligned} \hat{H} = \sum_K \left[v_K \hat{I}_K^z + \frac{3}{2} D_{KK} (\hat{I}_K^z)^2 \right] + \sum_{K < L} \left[(J_{KL} - D_{KL}) (\hat{I}_K^+ \hat{I}_L^- + \hat{I}_K^- \hat{I}_L^+) \right. \\ \left. + (J_{KL} + 2D_{KL}) \hat{I}_K^z \hat{I}_L^z \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

d. Décomposition de la matrice associée à l'Hamiltonien.

Elle est fondée sur les propriétés de l'opérateur $(\hat{I}_K)^2$ associé au carré du moment de spin relatif au groupement K de n_K noyaux magnétiquement équivalents.

Ses valeurs propres sont de la forme $M_K(M_K + 1)$. M_K peut prendre les valeurs suivantes ⁽⁴⁾ : $n_K/2$; $n_K/2 - 1$; ... ; $n_K/2 - r$; ... > 0. m_K représentera une des valeurs propres de

l'opérateur $\hat{I}_K^Z$ qui sont égales à : M_K ; $M_K - 1$; ... ; $-(M_K - 1) - M_K$.

Revenons maintenant à l'Hamiltonien (2.8). Les opérateurs qui y figurent s'appliquent à des fonctions définies par M_K et m_K , ce qui nous incite à construire des fonctions de base fondée sur ces deux grandeurs et que nous noterons $(M_1, m_1 ; M_2, m_2 ; M_3, m_3 ; \dots)$.

Ce choix présente un autre avantage. En effet, grâce aux remarques précédentes (alinéa (b) de ce paragraphe), la commutation de $(\hat{I}_K)^2$ avec $\hat{H}$ et $\hat{T}$ (démontrée dans l'annexe 2) nous autorise à décomposer la matrice associée à l'Hamiltonien en sous-matrices, chacune d'elles correspondant à une combinaison particulière du type $M_1 M_2 M_3 \dots$. Cette décomposition s'accompagne, en outre, d'une séparation en sous-spectres indépendants dès l'instant où, du fait des propriétés de commutation, les transitions sont interdites entre états définis par des valeurs différentes de M_K . Cette procédure a donc pour effet de réduire considérablement l'ordre des matrices puisque la factorisation effectuée selon les valeurs propres de $\hat{F}^2$ est toujours applicable.

Notons enfin que chacune des valeurs propres $M_K = \frac{n_K}{2} - r$ est dégénérée, l'ordre de dégénérescence étant donné par la formule ci-dessous (²) :

$$g_K = \frac{n_K! (n_K - 2r + 1)}{(n_K - r + 1)! r!} \quad (2.9)$$

Il s'ensuit que l'intensité des raies de chacun des sous-spectres devra être multipliée par le facteur $g = \frac{\pi}{K} g_K$.

e. Calcul des coefficients matriciels et des probabilités de transition.

La construction de la matrice associée à l'Hamiltonien repose sur la connaissance de l'action des opérateurs $\hat{I}_K^Z$ et $\hat{I}_K^\pm$ sur les fonctions de base que nous avons choisies précédemment. Les formules ci-dessous (*) seront utilisées :

$$\hat{I}_K^Z |M_K, m_K\rangle = m_K |M_K, m_K\rangle$$

$$\hat{I}_K^\pm |M_K, m_K\rangle = [(M_K \mp m_K)(M_K \pm m_K + 1)]^{1/2} |M_K, m_K \pm 1\rangle \quad (2.10)$$

Les coefficients diagonaux s'en déduisent immédiatement :

$$\langle M_1, m_1 ; \dots ; M_K, m_K ; \dots | \hat{H} | M_1, m_1 ; \dots ; M_K, m_K ; \dots \rangle = \sum_K (m_K v_K + \frac{3}{2} D_{KK} m_K^2) + \sum_{K < L} (J_{KL} + 2D_{KL}) m_K m_L \quad (2.11)$$

Les relations (2.10) permettent de prévoir dans quelles conditions un coefficient hors diagonal peut être non nul : les deux fonctions de base doivent seulement différer par les m relatifs à deux groupements K et L ; de plus, si m_K et m_L interviennent dans l'une de ces fonctions, $m_K \pm 1$ et $m_L \mp 1$ devront apparaître dans l'autre. Il vient alors :

$$\begin{aligned} & \langle M_1, m_1 ; \dots ; M_K, m_K ; \dots ; M_L, m_L ; \dots | \hat{H} | M_1, m_1 ; \dots ; M_K, m_K \pm 1 ; \dots ; M_L, m_L \mp 1 ; \dots \rangle \\ &= \frac{1}{2} (J_{KL} - D_{KL}) [M_K^2 - m_K^2 + M_K \mp m_K]^{1/2} \cdot [M_L^2 - m_L^2 + M_L \pm m_L]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.12)$$

La diagonalisation des matrices ainsi établies permet de connaître les niveaux d'énergie et les fonctions propres pour les

différents sous-spectres. La règle de sélection habituelle s'applique à l'intérieur de chaque sous-spectre ($|\Delta M_z|=1$).

Nous devons encore résoudre le problème du calcul de l'intensité d'une transition entre deux états définis par les fonctions propres Ψ et Φ . Celles-ci sont des combinaisons linéaires des fonctions de base :

$$\Psi = \sum_r a_r \Psi_r \quad \text{et} \quad \Phi = \sum_s b_s \Phi_s$$

Si g est le degré de dégénérescence du sous-spectre considéré, l'intensité relative de la transition est calculée au moyen de l'opérateur $\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_K (\hat{I}_K^+ + \hat{I}_K^-)$

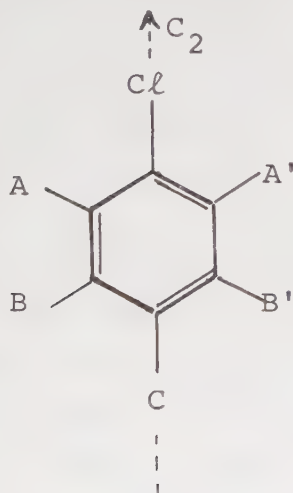
$$I = g \left[\sum_{r,s} a_r b_s \langle \Psi_r | \hat{T} | \Phi_s \rangle \right]^2 \quad (2.13)$$

Or, les fonctions Ψ_r et Φ_s correspondent à deux valeurs de M_z différant de 1. En outre, en tenant compte de la forme de l'opérateur $\hat{T}$, nous nous apercevons que l'élément $\langle \Psi_r | \hat{T} | \Phi_s \rangle$ peut être non nul à condition que les deux fonctions se distinguent l'une de l'autre par un seul m . Dans ce cas, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_r | \hat{T} | \Phi_s \rangle &= \langle M_1, m_1; \dots; M_K, m_K; \dots | \hat{T} | M_1, m_1; \dots; M_K, m_K - 1; \dots \rangle \\ &= \frac{1}{2} (M_K - m_K + 1)^{1/2} \cdot (M_K + m_K)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

2.3. SYSTEMES DE SPINS SYMETRIQUES.

L'équivalence magnétique, dont nous venons d'exposer les principes et les conséquences, n'est guère applicable que si la molécule étudiée comporte des groupements éthyle ou méthyle. Il existe, en revanche, un autre type d'équivalence, plus fréquent, intervenant chaque fois que des opérations de symétrie peuvent s'appliquer au système de spins considéré. Une telle situation se produit si la molécule est elle-même géométriquement symétrique, des permutations à l'intérieur du système de spins sont alors possibles et elles permettent de définir un groupe de symétrie relatif à celui-ci.



Prenons l'exemple du chlorobenzène dont le spectre en solvant nématique sera étudié plus loin.

La molécule est de symétrie C_{2v} . Quant au système de spins, on peut lui appliquer deux opérations : l'identité et la permutation :

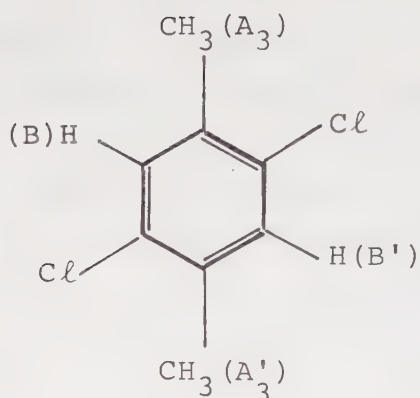
$$A \leftrightarrow A' , B \leftrightarrow B' , C \leftrightarrow C$$

Celles-ci correspondent en fait à un groupe C_2 . L'ensemble de ces cinq noyaux sera noté : $AA'BB'C$; AA' indi-

quant que ces deux noyaux permurent sous l'effet d'une opération du groupe.

Ce type d'équivalence conduit lui aussi à des simplifications notables, moyennant l'utilisation du formalisme de la théorie des groupes. Un tel traitement exige en premier lieu la construction de fonctions de base symétrisées. On montre ⁽³⁾ qu'il est alors possible de scinder l'Hamiltonien en sous-matrices indépendantes, chacune d'elles correspondant à une représentation irréductible du groupe. Cependant, nous ne développerons pas

davantage l'exposé de cette méthode. En effet, cette procédure étant difficilement programmable, nous avons renoncé à la mettre en oeuvre *in extenso* lors de l'interprétation de nos spectres expérimentaux et nous nous contentons d'explicitier la seule propriété découlant de cette théorie que nous ayons exploitée dans la pratique.



Considérons à cet effet le cas du 2,5 dichloro-*p*-xylène qui sera étudié plus loin. En appliquant le système de notations défini précédemment, on constate que les protons de cette molécule représentent un cas $A_3A'_3 BB'$. Les propriétés d'équivalence magnétique, à elles seules, nous conduisent à une décomposition en 4 sous-spectres indépendants que nous pouvons noter :

$$A_{3/2}A'_{3/2} B_{1/2}B'_{1/2} ; A_{3/2}A'_{1/2} B_{1/2}B'_{1/2} ;$$

$$A_{1/2}A'_{3/2} B_{1/2}B'_{1/2} ; A_{1/2}A'_{1/2} B_{1/2}B'_{1/2} ;$$

les indices se réfèrent aux valeurs de $M_A, M_{A'}, M_B$ et $M_{B'}$. Il nous serait alors loisible de bénéficier de la symétrie de chacun de ces sous-spectres. Le premier et le dernier appartiennent au groupe C_2 , tandis que le deuxième et le troisième ne comportent aucune symétrie. Ils sont cependant parfaitement identiques et un seul de ces deux sous-spectres sera calculé, à condition de multiplier son degré de dégénérescence par 2. C'est la seule propriété résultant de la symétrie des systèmes de spins que nous avons appliquée dans nos programmes et elle s'est avérée particulièrement intéressante dans la mesure où elle permet de réduire considérablement le temps de calcul.

2.4. EXEMPLES D'APPLICATION DE L'EQUIVALENCE MAGNETIQUE.

Nous donnons maintenant quelques indications chiffrées montrant les avantages de l'application du formalisme de l'équivalence magnétique.

Considérons tout d'abord le cas du *para*-xylène ; il correspond à un système de 10 spins qui, traité en tant que tel, nécessiterait la diagonalisation de 11 sous-matrices dont la plus importante est de rang 252, ce qui impliquerait la définition de 63.504 éléments matriciels ! En appliquant les règles de l'équivalence magnétique aux deux groupements méthyles, on accroît le nombre de matrices à diagonaliser mais on diminue leur rang ; la matrice de plus grande taille est un tableau 52×52 qui requiert seulement 2.704 variables. Au cours du calcul numérique, nous envisagerons, pour un sous-spectre donné, les valeurs successives de M_z et les sous-matrices que nous devrons simultanément connaître à chaque instant sont celles correspondant respectivement à M_z et $M_z - 1$. Du point de vue de la taille des mémoires d'un ordinateur, les avantages de l'équivalence magnétique sont donc évidents. D'autre part, le calcul de l'intensité de chaque raie fait intervenir $n_1 \times n_2$ opérations où n_1 est égal à l'ordre de la première sous-matrice, n_2 à l'ordre de la seconde. De ce point de vue, la factorisation de l'Hamiltonien découlant de l'équivalence magnétique sera particulièrement bénéfique puisqu'elle aboutira à une diminution notable du temps de calcul.

L'exemple du mésitylène est encore plus probant. En le traitant de façon conventionnelle, nous serions contraint de diagonaliser une matrice 924×924, ce qui est parfaitement irréalisable, même à l'aide d'un ordinateur de très grande capacité. Fort heureusement, l'utilisation de l'équivalence magnétique

permet de ramener les différents blocs à des tailles plus modestes, le plus important d'entre eux étant de rang 92. Examinons maintenant les différents sous-spectres mis ainsi en évidence. Le mésitylène correspond à un cas $A_3 A'_3 A''_3 B B' B''$ se scindant en 8 sous-spectres indépendants, dont certains sont identiques du fait de la symétrie du système de spins. Ils sont énumérés dans le tableau ci-dessous (les indices se réfèrent aux valeurs de $M_A, M_A', M_A'', M_B, M_B', M_B''$) où nous avons également indiqué leur degré de dégénérescence.

sous-spectres (Equivalence magnétique)	Regroupement de ces sous-spectres (Symétrie du système de spins)		Ordre de dégénérescence	Dégénérescence totale
1	I	$A_{3/2} A'_{3/2} A''_{3/2} B_{1/2} B'_{1/2} B''_{1/2}$	1	1
2	II	$A_{1/2} A'_{3/2} A''_{3/2}$ —————	2	6
3		$A_{3/2} A'_{1/2} A''_{3/2}$ —————	2	
4		$A_{3/2} A'_{3/2} A''_{1/2}$ —————	2	
5	III	$A_{1/2} A'_{1/2} A''_{3/2}$ —————	4	12
6		$A_{1/2} A'_{3/2} A''_{1/2}$ —————	4	
7		$A_{3/2} A'_{1/2} A''_{1/2}$ —————	4	
8	IV	$A_{1/2} A'_{1/2} A''_{1/2}$ —————	8	8

L'examen de la dernière colonne de ce tableau nous suggère la remarque suivante : III et IV sont prépondérants alors que I intervient faiblement et pourra, dans une certaine mesure, être

omis. Cette possibilité est particulièrement intéressante puisque le sous-spectre I comporte les matrices de plus haut rang et nécessite les calculs les plus longs.

REFERENCES.

- (¹) J.A. POPLÉ, W.G. SCHNEIDER *et* H.J. BERNSTEIN
"High resolution nuclear magnetic resonance"
Mc Graw Hill Book Company (1959)
 - (²) P.L. CORIO
"Structure of high resolution NMR Spectra"
Academic Press (1966)
 - (³) C.M. WOODMAN
Mol.Phys., 13, 365 (1967)
 - (⁴) J. BARRIOL
"Mécanique Quantique"
Presses Universitaires de France (1964)
-

Chapitre 3

ANALYSE DES SPECTRES et METHODES DE CALCUL NUMERIQUE

Nous nous préoccupons ici de l'application numérique des théories exposées dans les deux précédents Chapitres.

Nous consacrons le premier paragraphe de ce Chapitre à la simulation d'un spectre à partir des déplacements chimiques et des différents couplages. La principale difficulté réside dans la mise en oeuvre de la notion de l'équivalence magnétique.

Le problème inverse, qui consiste à rechercher les paramètres moléculaires gouvernant un spectre expérimental, est beaucoup plus délicat. Nous avons dû renoncer aux méthodes classiques qui s'appliquaient difficilement aux molécules que nous avons étudiées car celles-ci impliquaient des matrices d'un ordre élevé. Nous avons donc été amené à mettre au point une nouvelle méthode d'analyse qui s'est avérée particulièrement efficace lors de l'interprétation de spectres correspondant à un nombre important de noyaux en interaction.

3.1. CALCUL NUMERIQUE D'UN SPECTRE.

Ce genre de calcul, si la notion d'équivalence magnétique n'est pas explicitement prise en compte, est classique ⁽¹⁾. En revanche, l'utilisation de cette propriété amène deux difficultés

Expression de ℓ_K

ℓ_K est déterminé à partir du nombre n_K des spins du groupement considéré. Pour n_K pair, la famille $(n_K/2, n_K/2 - 1, \dots, 0)$ comporte $\ell_K = n_K/2 + 1$ termes. Pour n_K impair, on a affaire à la suite $(n_K/2, n_K/2 - 1, \dots, 1/2)$ dans laquelle on dénombre $(n_K - 1)/2 + 1$ éléments. Ces deux résultats sont englobés dans la relation unique :

$$\ell_K = E\left(\frac{n_K}{2}\right) + 1 \quad (3.1)$$

où $E(x)$ désigne la partie entière de x .

Nombre N_S de sous-spectres

Il est égal au nombre de lignes du tableau et il se déduit immédiatement du raisonnement ci-dessus :

$$N_S = \prod_{K=1}^{N_G} \ell_K = \prod_{K=1}^{N_G} \left[E\left(\frac{n_K}{2}\right) + 1 \right] \quad (3.2)$$

en appelant N_G le nombre de groupements du système de spins considéré.

La poursuite des calculs exige l'établissement d'une correspondance entre le numéro J de chaque sous-spectre et sa suite $\{M_K\}$, ce qui est rendu possible par la structure du tableau. Celui-ci est caractérisé par la périodicité de séquences suivant chacune des colonnes (par exemple : séquence 33 11 dans la colonne B). A cet effet, l'ordre des K étant celui des valeurs non croissantes de M_K , la longueur s_K de la séquence de la $K^{\text{ième}}$ colonne fait intervenir uniquement les colonnes situées à sa droite, soit :

$$s_K = \prod_{L=K}^{N_G} \ell_L$$

Le nombre de séquences précédant celle à laquelle appartient la ligne J choisie a donc pour expression, compte tenu de la parité de J : $E[(J - 1)/s_K]$, ce qui permet d'écrire :

$$J - 1 = n_{KJ} + s_K \cdot E\left(\frac{J - 1}{s_K}\right)$$

en introduisant le nombre d'éléments n_{KJ} situés en amont de la $J^{\text{ième}}$ ligne dans la séquence considérée. Cette dernière est elle-même constituée de motifs de même longueur s_K/ℓ_K (par exemple, pour la colonne B, motifs : 33 et 11 constituant la séquence 33 11). Il en résulte que le numéro d'ordre du M_K cherché est

donné par $E\left(\frac{n_{KJ}}{s_K/\ell_K}\right)$. Les M_K étant en progression arithmétique décroissante à partir de la valeur maximale $n_K/2$, nous obtenons en définitive :

$$M_K = \frac{n_K}{2} - E\left[\frac{J - 1 - s_K E\left(\frac{J - 1}{s_K}\right)}{s_K/\ell_K}\right] \quad (3.3)$$

avec $s_K = \prod_{L=K}^{N_G} \ell_L$ et $\ell_K = E\left(\frac{n_K}{2}\right) + 1$

Cherchons par exemple la valeur de M_B dans le 4^{ième} sous-spectre. Avec $n_1 = n_2 = n_3 = 3$ et $n_4 = n_5 = n_6 = 1$, il vient :

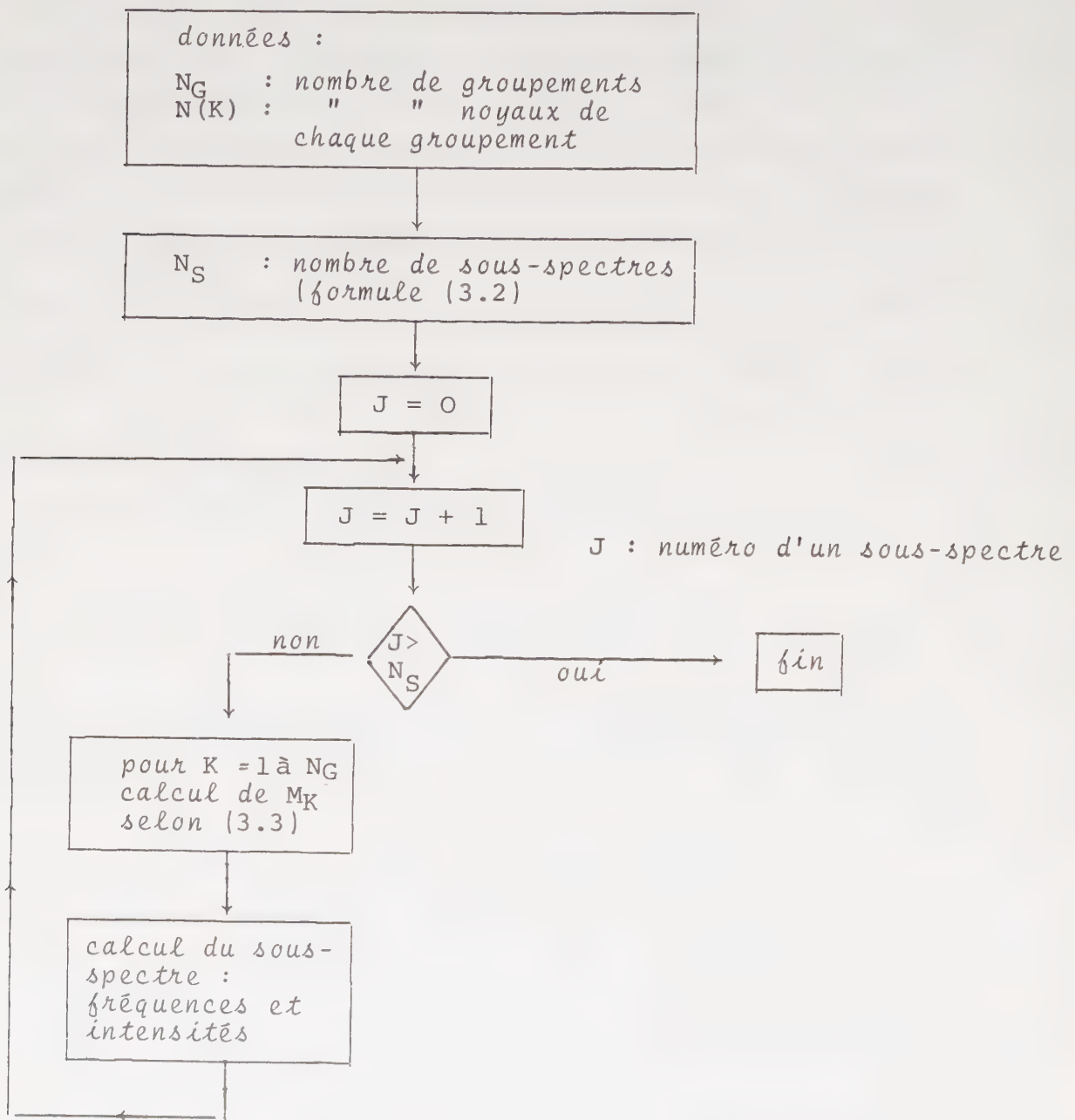
$$\ell_1 = \ell_2 = \ell_3 = 2 \quad \ell_4 = \ell_5 = \ell_6 = 1$$

$$s_2 = \prod_{L=2}^6 \ell_L = 4$$

et, en appliquant (3.3) : $M_B = \frac{3}{2} - E\left[\frac{3 - 4 E(3/4)}{2}\right] = \frac{1}{2}$

Cette relation (3.3) nous permet donc de connaître les $M_A M_B M_C \dots$ uniquement à partir du numéro du sous-spectre considéré.

L'organisation du programme qui conduit à la définition et à la caractérisation des sous-spectres devient alors simple ; elle est représentée schématiquement ci-dessous :



b. Définition et caractérisation des fonctions de base -
Calcul d'un sous-spectre.

Chaque sous-spectre est défini par la suite $M_A M_B M_C \dots$ et nous avons vu plus haut que les fonctions de base, qui nous permettent de construire la matrice associée à l'Hamiltonien, sont caractérisées par une suite du type $m_A m_B m_C \dots, m_K$ pouvant prendre les valeurs $M_K, M_K - 1, \dots, - (M_K - 1), - M_K$. Pour des raisons de commodité, nous conviendrons ici encore de multiplier chaque m par 2. Nous allons, dans un premier temps, rechercher le moyen d'identifier une suite $|m_A| |m_B| |m_C| \dots$. A cet effet, nous dressons la liste de toutes les suites possibles de ce type et nous affectons un numéro à chacune d'elles en adoptant un classement calqué sur celui du tableau (3.1). Considérons, par exemple, le sous-spectre $J = 2$ de l'exemple précédent, nous obtenons le tableau (3.2) :

n° de la suite j	$2 m_A $	$2 m_B $	$2 m_C $	$2 m_D $	$2 m_E $	$2 m_F $
1	3	3	1	1	1	1
2	3	1	1	1	1	1
3	1	3	1	1	1	1
4	1	1	1	1	1	1

TABLEAU 3.2

Nous remarquons immédiatement la similitude entre les tableaux (3.1) et (3.2), ce qui signifie que le nombre de ces suites N_s se déduira de la formule (3.2) à condition de remplacer n_K par M_K . En outre, on retrouve une correspondance biunivoque entre $|m_K|$ et le numéro de la suite en appliquant la formule (3.3).

De façon à identifier complètement une fonction de base, nous devons nous préoccuper des signes des m_K . A cet effet, associons à chaque m_K un nombre ϵ_K égal à 1 si m_K est positif et égal à 0 dans le cas contraire. Tout comme nous avons construit des suites $|m_A| |m_B| |m_C| \dots$, nous pouvons écrire des suites $\epsilon_A \epsilon_B \epsilon_C \dots$. L'association de ces deux suites définit alors une fonction de base. Avec la convention choisie plus haut, $\epsilon_A \epsilon_B \epsilon_C \dots$ est assimilable à un nombre binaire. Les différentes combinaisons de signes des m_K peuvent donc être représentées par l'ensemble des nombres binaires comportant N_G caractères. Ceux-ci sont au nombre de :

$$N_b = 2^{N_G} \quad (3.4)$$

S'ils sont classés par valeur décroissante, il existe à nouveau une correspondance entre ϵ_K , dans une suite donnée, et le numéro d'ordre j' du nombre binaire correspondant :

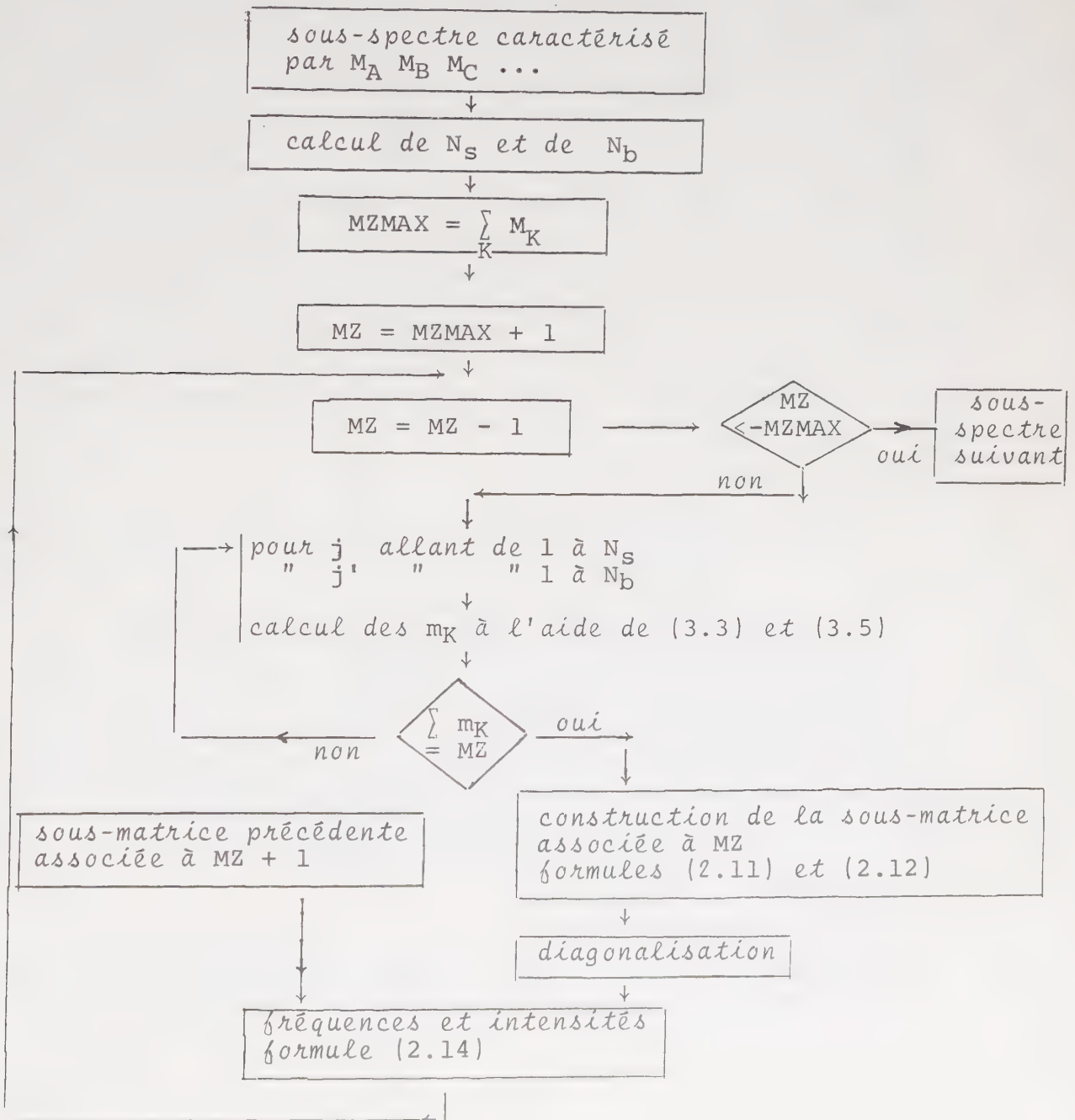
$$\epsilon_K = E \left[\frac{2(j' - 1)}{2^K} \right] - 2 E \left[\frac{j' - 1}{2^K} \right] \quad (3.5)$$

Cette dernière procédure a été mise en oeuvre par CASTELLANO et BÖTHNER-BY ⁽³⁾ dans leur programme LAOCOON qui ne tient pas compte de l'équivalence magnétique. Dans ce cas, tout $|m_K|$ vaut 1/2 et seules interviennent les suites du type $\epsilon_A \epsilon_B \epsilon_C \dots$

Nous disposons donc d'un moyen simple de caractériser toute fonction de base d'un sous-spectre donné : chaque m_K est calculé à l'aide des relations (3.3) et (3.5) en fonction d'entiers j et j' qui varient respectivement de 1 à N_s et de 1 à N_b .

Le calcul des fréquences et intensités des transitions du sous-spectre sera effectué en mettant à profit la décomposition de l'Hamiltonien en blocs ; chacun d'eux est associé à une valeur

propre de $\hat{F}^z$, composante selon Oz du moment total de spin. Chaque fonction de base étant fonction propre de cet opérateur et la valeur propre correspondante valant $\sum_{K=1}^{N_G} m_K$, la séparation en sous-matrices sera réalisée sans difficulté. Nous donnons, ci-dessous, l'organigramme de principe de ces calculs ; MZ désignera les valeurs de $\hat{F}_z$, MZMAX étant la plus grande d'entre elles, MZ peut alors prendre les valeurs suivantes : MZMAX, MZMAX - 1, MZMAX - 2, ..., - MZMAX.



c. Points particuliers et performances du programme.

Les organigrammes et formules donnés plus haut constituent la base du programme CAST (Calcul Automatique de Spectres Théoriques). Celui-ci permet de traiter des systèmes comportant des groupements de noyaux magnétiquement équivalents aussi bien que des systèmes sans équivalence. Les diagonalisations sont effectuées selon la méthode de RUTISHOUSE-HAUSHOLDER et les valeurs propres sont classées par valeur décroissante (⁷). A l'issue des calculs, les transitions sont classées selon les valeurs décroissantes des fréquences. En outre, lors de l'impression des résultats, chaque transition est identifiée par un ensemble de quatre entiers : le numéro du sous-spectre ; la valeur de MZ associée à la sous-matrice dont est issu le niveau d'énergie où aboutit la transition ; enfin, les numéros des niveaux entre lesquels a lieu la transition. Ce code permettra de repérer les raies expérimentales. De plus, il s'avère particulièrement appréciable lors d'expériences de double résonance. L'interprétation de ces dernières requiert en effet la recherche des transitions ayant un niveau d'énergie commun.

Nous avons écrit deux versions de ce programme. L'une est adaptée à un ordinateur IBM 1800/16 K. Elle permet de traiter au plus des systèmes comportant 6 spins non équivalents. De plus, grâce aux simplifications résultant de l'équivalence magnétique, nous avons pu mener à bien le calcul des spectres du 2,5 dichloro-*p*-xylène et de la 2,5 diméthylpyrazine (8 spins considérés comme un cas A_3B_3CD). L'autre version de ce programme est opérationnelle sur un ordinateur CII 10070. A titre indicatif, le calcul du spectre du *p*-xylène orienté (10 spins traités en A_3B_3CDEF) est effectué en 24 minutes.

Nous avons en outre mis au point un programme de simulation de spectres, adapté au traceur de l'IBM 1800 (programme

ECTRA). Une forme de raie Lorentzienne y a été adoptée. L'originalité de ce programme réside dans sa souplesse d'utilisation : la hauteur maximum du spectre simulé peut être choisie, différentes largeurs de raies sont susceptibles d'être introduites, il est possible de définir n'importe quelle échelle en Hertz/cm, enfin le spectre simulé apparaît sous forme de bâtonnets ou d'une courbe continue.

3.2. ANALYSE DES SPECTRES.

Ce problème, plus délicat que le précédent, consiste à déterminer les paramètres moléculaires qui gouvernent le spectre, à partir des fréquences expérimentales. Dans une première phase, on s'efforce d'évaluer des paramètres approchés qui permettront de calculer un spectre théorique. La comparaison avec l'expérience conduit alors à l'identification de certaines raies. Ensuite, par un processus d'optimisation, les paramètres seront modifiés de façon à réduire l'écart entre fréquences théorique et expérimentale des raies ainsi attribuées.

Nous avons mis au point une méthode qui nous a permis de mener à bien cette deuxième phase, même lors de l'étude de molécules possédant un nombre important de noyaux et nécessitant, par là même, la prise en considération de matrices d'ordre élevé. Cette méthode présente en effet des avantages certains quant à la rapidité des calculs et à la capacité des mémoires qu'elle requiert.

a. Evaluation de paramètres approchés.

Ceux-ci sont obtenus assez facilement lorsque l'on a affaire à un milieu isotrope : on se réfère aux paramètres de molécules voisines ou bien on met à profit une structure de spectre se rapprochant du premier ordre.

En solvant nématique, de sérieuses difficultés apparaissent. Chaque spectre est en fait un cas d'espèce puisque les coefficients d'orientation varient d'une molécule à l'autre et qu'il devient impossible de se fonder sur les résultats obtenus pour un composé de la même famille. Cependant, les spectres sont dominés par les couplages directs qui peuvent valoir plusieurs kilohertz et les plus importants d'entre eux leur confèrent une structure pouvant s'apparenter au premier ordre. C'est ainsi que pour le xylène et ses dérivés, le couplage direct à l'intérieur du groupement méthyle, noté $D(\text{CH}_3)$, est prépondérant. Un examen du spectre montre qu'il est essentiellement constitué de 3 massifs importants. Or, un seul groupement méthyle donne naissance à un triplet dont la séparation est égale à $3 D(\text{CH}_3)$ (⁴). Par conséquent, en mesurant l'écart en fréquence entre 2 massifs consécutifs, on obtient un ordre de grandeur de $D(\text{CH}_3)$. Si plusieurs couplages peuvent être approchés de la sorte, on pourra évaluer les coefficients d'orientation en se fondant sur une géométrie supposée de la molécule. On en déduira alors une estimation des autres couplages directs. Pour les déplacements chimiques, on choisira, comme valeurs de départ, celles résultant de l'interprétation du spectre en milieu isotrope ; quant aux constantes de couplages scalaires, nous avons vu que leur valeur en milieu isotrope convenait parfaitement.

Ce premier jeu de paramètres doit permettre l'attribution de certaines raies et le processus d'optimisation peut être entamé.

Il conduira à de meilleurs paramètres qui, en retour, permettront de nouvelles attributions et le processus sera répété jusqu'à ce que l'ensemble du spectre soit interprété. Dans la pratique, ces diverses étapes ne se déroulent pas aussi aisément ; en particulier, la détermination des paramètres initiaux est généralement ambiguë.

Enfin, des méthodes physiques, faisant appel aux techniques de double résonance, permettent de confirmer un ensemble d'attributions. Nous verrons, dans la partie consacrée aux résultats expérimentaux, l'intérêt de l'INDOR que nous avons, pour la première fois, appliqué aux spectres de molécules orientées.

b. Méthodes classiques d'optimisation des paramètres RMN.

La méthode la plus ancienne est due à SWALEN et REILLY (⁵). Les grandeurs expérimentales prises en considération étant les niveaux d'énergie, elle a pour base l'équation matricielle conduisant aux valeurs propres.

Soit Λ la matrice diagonale les représentant et S la matrice des vecteurs propres. Il vient :

$$\Lambda = S^{-1} H S \quad (3.6)$$

La méthode de SWALEN et REILLY repose sur la réciproque de (3.6) Appelons Λ_0 la matrice des valeurs propres expérimentales, celles-ci étant obtenues à partir des fréquences des raies. On peut écrire :

$$H = S \Lambda_0 S^{-1} \quad (3.7)$$

Λ_0 ayant été déterminée par comparaison entre un spectre théorique

et le spectre expérimental, la matrice S est évaluée à l'aide de paramètres approchés et le second membre de (3.7) est calculé numériquement. Les éléments de l'Hamiltonien sont des combinaisons linéaires des paramètres. En égalant ses coefficients diagonaux à ceux de $S \Lambda_0 S^{-1}$, on établit donc un système d'équations linéaires, généralement surdéterminé. Les paramètres, obtenus en le résolvant, conduisent à une nouvelle matrice S qui permettra, en retour, de les améliorer. Ce processus sera répété jusqu'à convergence.

Cette méthode présente deux inconvénients majeurs : premièrement, elle nécessite la connaissance de tous les niveaux d'énergie ; en second lieu, elle fait appel aux vecteurs propres, ce qui implique un ordinateur d'une capacité relativement importante. C'est la première condition qui est la plus contraignante il est souvent difficile, sinon impossible, de déterminer tous les niveaux d'énergie expérimentaux, certains étant déduits de raies de très faible intensité ou de transitions dont l'identification est incertaine.

La méthode la plus utilisée à l'heure actuelle est due à HOFFMAN (⁶) et a été développée par CASTELLANO et BOTHNER-BY (³). Un jeu de paramètres initiaux permet de calculer un spectre théorique dont les fréquences seront notées ν_{calc} . La comparaison avec l'expérience donne la possibilité d'attribuer un certain nombre de transitions expérimentales (ν_{exp}). On applique alors la méthode des moindres carrés en minimisant l'expression :

$$\sum_i (\nu_{i\text{exp.}} - \nu_{i\text{calc.}})^2 = \sum_i (\Delta \nu_i)^2 \quad (3.8)$$

Soit $[P_0]$ la matrice colonne des paramètres de départ, $[\Delta \nu]$ la matrice colonne des écarts entre fréquences théorique et expérimentale, $[A]$ la matrice rectangulaire des dérivées partielles de chaque fréquence par rapport aux différents paramètres. Les

accroissements $[\Delta P]$ à donner aux paramètres afin de réduire (3.8) sont alors évalués au moyen de la formule (3.9) issue de la méthode des moindres carrés :

$$[A^T] [A] [\Delta P] = [A^T] [\Delta v] \quad (3.9)$$

Un nouveau jeu de paramètres $[P_1] = [P_0] + [\Delta P]$ est ainsi obtenu et cette procédure est renouvelée jusqu'à convergence.

Jusque là, il ne s'agit que de l'application classique de la méthode des moindres carrés. C'est le calcul des dérivées partielles qui constitue le véritable problème. CASTELLANO et BOTHNER-BY ont montré que la dérivée partielle de la $m^{\text{ième}}$ valeur propre λ_m , par rapport à un paramètre P , peut être calculée rigoureusement au moyen de la formule suivante, qui découle du théorème d'HELLMAN-FEYNMAN :

$$\frac{\partial \lambda_m}{\partial P} = (S^{-1} \frac{\partial H}{\partial P} S)_{mm} \quad (3.10)$$

Les coefficients de l'Hamiltonien étant des combinaisons linéaires des paramètres moléculaires, ce calcul ne présente pas de difficultés de principe. Pour chaque fréquence expérimentale, on appliquera la formule (3.10) aux deux niveaux entre lesquels a lieu la transition.

Cette méthode est sûre mais elle comporte néanmoins deux inconvénients :

- d'une part, les matrices S des vecteurs propres nécessitent un nombre important de mémoires, ce qui limite son emploi sur un ordinateur de petite taille,
- d'autre part, le calcul de (3.10) requiert un ensemble considérable d'opérations si les sous-matrices sont d'ordre élevé et entraîne un temps de calcul qui peut rapidement devenir prohibitif.

c. Méthodes proposées.

En milieu isotrope, les paramètres de départ sont généralement voisins des paramètres exacts, ce qui assure d'emblée l'attribution de la majeure partie des raies du spectre et on peut alors assez facilement établir un diagramme des niveaux d'énergie.

Ceux-ci, tout en représentant l'expérience, sont en nombre restreint et on peut ainsi se contenter d'un ordinateur de petite taille. C'est ce souci qui nous avait guidé lorsque nous avons mis au point une méthode qui, tout en utilisant les niveaux d'énergie, évite les écueils de la méthode de SWALEN et REILLY et ne fait appel ni aux vecteurs propres, ni même à la diagonalisation de l'Hamiltonien. Ce schéma itératif, qui s'est avéré particulièrement bien adapté à l'analyse des spectres en milieu isotrope, est exposé dans l'article ci-dessous :

N° 166. — NOUVEAU SCHÉMA ITÉRATIF POUR L'ANALYSE DES SPECTRES DE RMN. APPLICATION A L'ALLYLAMINE.

par Daniel CANET et Pierre GRANGER.

(Laboratoire de Chimie Théorique, 1, rue Grandville, 54-Nancy,
Équipe de Recherche associée au CNRS, n° 22, Interactions Moléculaires.)
(Manuscrit reçu le 12.2.69.)

SOMMAIRE

Les auteurs proposent un nouveau schéma itératif pour analyser les spectres RMN, basé sur l'équation caractéristique et les niveaux d'énergie. Chaque élément diagonal de l'Hamiltonien est égalé au niveau d'énergie correspondant auquel on ajoute une correction recalculée d'une façon très précise à chaque itération avec les paramètres de l'itération précédente. Cette méthode a été testée sur l'allylamine (cas ABCD₂). En général, elle ne nécessite pas l'introduction de paramètres initiaux ni tous les niveaux d'énergie du système.

SUMMARY

The authors propose a new iterative scheme for the analysis of NMR spectra which is based on the energy levels and on the secular equation. Each diagonal element is put equal to the corresponding energy level, at which a corrective term is added at each iteration. This term is calculated in a very precise way using the parameters of the preceeding iteration. This method has been tested on allylamine (ABCD₂ case). In general, trial parameters and the complete set of energy levels are not necessary.

Introduction.

Les méthodes itératives d'analyse de spectres de résonance magnétique nucléaire couramment utilisées (1, 2, 3, 4) sont fondées sur le calcul matriciel et nécessitent un jeu de paramètres initiaux. La méthode que nous proposons ici échappe à cette dernière condition selon une idée précédemment exposée (5). D'autre part cette méthode, utilisant l'équation caractéristique, ne nécessite que la connaissance des niveaux classés. Elle permet en outre de pondérer ces données. Enfin, la détermination de tous les niveaux n'est pas indispensable.

Principe de la méthode.

L'expérience nous fournit les niveaux d'énergie d'un système de spins et leur attribution dans le diagramme des énergies, soit à l'aide d'un spectre d'essai et de la règle sur la somme des fréquences, soit en utilisant des méthodes physiques telles que le tickling ou les transitions multiquanta (6). A partir

de ces données, nous nous proposons de calculer les paramètres régissant le spectre, c'est-à-dire les déplacements chimiques et les constantes de couplage.

Les niveaux d'énergie sont solution de l'équation :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

où $\hat{H}$ est l'opérateur HAMILTONIEN (7), E un niveau d'énergie, valeur propre de $\hat{H}$, et ψ la fonction propre correspondante. Les éléments diagonaux de la matrice associée à $\hat{H}$ sont des combinaisons linéaires des paramètres. Les éléments non diagonaux sont de la forme λJ_{ij} où λ est égal soit à 0, soit à 1/2 et où J_{ij} est une des constantes de couplage. Cette matrice se scinde en sous-matrices indépendantes réparties le long de la diagonale principale, dans la mesure où les fonctions de base ont été convenablement rangées, ou bien pour des raisons de symétrie. Considérons une de ces sous-matrices, la $i^{\text{ème}}$ par exemple; la $j^{\text{ème}}$ valeur propre E_{ij} de cette sous-matrice est solution de l'équation caractéristique correspondante, ce que nous notons :

$$f_i(E_{ij}, P) = 0 \quad (2)$$

où P représente l'ensemble des paramètres.

En appelant $H_{jj}^{(i)}$ l'élément diagonal (j, j) de la $i^{\text{ème}}$ sous-matrice, l'équation (2) peut alors être mise sous la forme :

$$[H_{jj}^{(i)}(P) - E_{ij}] \cdot m_{jj}(E_{ij}, P) + M(E_{ij}, P) = 0 \quad (3)$$

m_{jj} est le mineur relatif à l'élément diagonal ($H_{jj}^{(i)} - E_{ij}$) du déterminant à développer; M représente le reste du développement :

$$M(E_{ij}, P) = \sum_{k \neq j} (-1)^{j+k} H_{jk}^{(i)} m_{jk} \quad (4)$$

m_{jk} étant le mineur relatif à l'élément $H_{jk}^{(i)}$.

Supposons maintenant que nous disposions d'un jeu de paramètres approchés $P^{(0)}$ et utilisons l'expression (3) sous la forme :

$$H_{jj}^{(i)} = - \frac{M(E_{ij}, P^{(0)})}{m_{jj}(E_{ij}, P^{(0)})} + E_{ij} \quad (5)$$

L'intérêt de la formule (5) réside dans le fait que les quantités M et m_{jj} , issues de déterminants pouvant être d'ordre élevé, sont généralement

grandes alors que $(H_{jj} - E_{ij})$ est petit. Il en résulte que M/m_{jj} est une quantité généralement petite devant E_{ij} et, de ce fait, peut être considérée comme un terme correctif. D'autre part, l'erreur expérimentale commise sur E_{ij} influence peu la valeur de cette quantité. $H_{jj}^{(i)}$ étant une combinaison linéaire des paramètres, l'ensemble des équations (5) pour tous les i et j permet donc d'obtenir un nouveau jeu de paramètres $P^{(1)}$, meilleur que le précédent. $P^{(0)}$ est alors remplacé par $P^{(1)}$ dans (5), ce qui conduit à un nouveau jeu $P^{(2)}$, ce processus étant répété jusqu'à convergence. A ce moment, (5) doit être exactement vérifiée dans les limites de l'erreur expérimentale commise sur E_{ij} .

Les relations de trace de chaque sous-matrice sont ajoutées, lorsque cela est possible, à cet ensemble d'équations. Le système ainsi obtenu est généralement surdéterminé et résolu par la méthode classique des moindres carrés (8), grâce à l'expression matricielle :

$$[P] = [C]^{-1} [A]^T [\pi] [L] \quad (6)$$

avec :

$$[C] = [A]^T [A'] \quad (7)$$

Dans (6) et (7), $[P]$ est la matrice colonne des paramètres à déterminer, $[A]$ la matrice rectangulaire des coefficients du système surdéterminé (système des équations normales), et $[\pi]$ la matrice diagonale des poids, la matrice $[A']$ est obtenue en multipliant chaque ligne de $[A]$ par le poids correspondant, enfin $[L]$ représente la matrice colonne des seconds membres des équations normales.

Considérons alors les conditions d'utilisation de l'équation (5); pour cela, écrivons $H_{jj}^{(i)}$ sous la forme :

$$H_{jj}^{(i)} = \sum_k a_{ij}^{(k)} P_k^{(n)} \quad (8)$$

où n est le numéro de l'itération en cours. Si l'expression :

$$\sum_k a_{ij}^{(k)} P_k^{(n-1)} + \frac{M(E_{ij}, P^{(n-1)})}{m_{jj}(E_{ij}, P^{(n-1)})} - E_{ij} \quad (9)$$

est supérieure à une certaine valeur à fixer, cela implique que l'équation relative à cet élément diagonal n'est pas compatible avec les approximations faites jusque là sur les paramètres et doit par conséquent être rejetée lors de la résolution du système surdéterminé. Cela peut se produire, par exemple, quand un niveau E_{ik} est proche du niveau E_{ij} considéré. Il en résulte que la quantité $(H_{kk}^{(i)} - E_{ij})$, qui intervient dans le calcul de M et de m_{jj} , peut être petite et du fait de l'inexactitude des paramètres à ce stade du calcul, avoir un signe inexact, ce qui peut conduire à des valeurs totalement erronées pour M et m_{jj} . Cette limite imposée à (9) peut être modifiée si l'itération diverge.

Points particuliers du calcul.

Il reste deux difficultés à résoudre : le calcul de la quantité M/m_{jj} et le choix des paramètres initiaux.

Ces derniers peuvent être calculés à l'aide du système surdéterminé comprenant toutes les équations telles que (5) où le second membre est uniquement constitué par les observables E_{ij} , comme proposé par l'un d'entre nous (5). Si les paramètres déterminés de cette façon sont par trop éloignés de la solution et ne permettent pas la convergence, il est toujours possible d'utiliser un jeu de paramètres initiaux mieux adaptés.

M/m_{jj} est un rapport de déterminants qui peuvent prendre des valeurs élevées et dont le calcul direct, sur ordinateur, est sans grande précision. On remarque cependant que les différents mineurs relatifs aux éléments d'une même ligne ne diffèrent deux à deux que par une seule colonne. Par une série de permutations, il est donc toujours possible de ramener dans les deux mineurs, cette colonne à l'extrême droite. Si ces mineurs sont alors calculés par la méthode de triangularisation (9), ils ne diffèrent que par le dernier pivot.

Donc, tout mineur m_{jk} intervenant dans l'expression (4), peut s'écrire :

$$m_{jk} = m_{ij} \cdot \frac{p_k}{p_j^{(k)}} \cdot u_k \quad (10)$$

p_k et $p_j^{(k)}$ sont les derniers pivots, respectivement de m_{jk} et de m_{jj} après que les permutations indiquées ci-dessus aient été effectuées. u_k est égal à $+1$ ou -1 selon le nombre de celles-ci.

Le terme correctif M/m_{jj} devient :

$$M/m_{jj} = \sum_{k \neq j} (-1)^{j+k} u_k \cdot \frac{p_k}{p_j^{(k)}} \cdot H_{jk}^{(i)} \quad (11)$$

La détermination des pivots ne pose pas de problème de précision en calcul numérique. On dispose ainsi d'une méthode itérative, très précise, rapidement convergente et facilement programmable sur petit ordinateur.

Calcul d'erreur.

La pondération des différents niveaux est définie de la façon suivante :

$$\sigma_i = \frac{\sigma}{\pi_r} \quad (12)$$

où σ_r est l'écart type de la loi normale que suit le niveau E_r , π_r est le poids de ce niveau supposé connu et σ est à déterminer. L'erreur commise sur un paramètre P_i peut être chiffrée, une fois la convergence atteinte, par son écart-type, qui est égal, dans le cas d'un traitement par moindres-carrés (10), à :

$\sigma \sqrt{(C^{-1})_{ii}}$, $[C]$ étant la matrice définie dans (7). Plutôt que d'essayer d'atteindre une valeur de σ en tenant compte du spectre expérimental et du spectre théorique recalculé, nous l'estimons directement à partir des quantités v_r qui représentent l'écart entre les deux membres de la $r^{\text{ième}}$ équation lorsque la convergence est atteinte. Cette quantité v_r indique la précision avec laquelle la $r^{\text{ième}}$ équation est

vérifiée. On montre en effet ⁽¹¹⁾ qu'un estimateur non biaisé de σ^2 est donné par la formule :

$$\hat{\sigma}^2 = \sum_r \frac{\pi_r v_r^2}{N - n} \tag{13}$$

où N est le nombre des équations normales et n le nombre de paramètres. Finalement, l'erreur commise sur le calcul du ⁱ^{ème} paramètre est donnée par la formule :

$$\Delta p_i = \sqrt{\frac{\sum_r \pi_r v_r^2}{\frac{r}{N - n} (C^{-1})_{ii}}} \tag{14}$$

Application.

La méthode a été testée sur l'allylamine qui est un cas ABCD₂. Le programme a été écrit en Fortran IV pour IBM 1130 à 8 K mémoires. Celui-ci admet en entrée les niveaux d'énergie convenablement classés et leurs poids. Les itérations cessent lorsque la variation de chaque paramètre est inférieure à 1/1 000 de Hz. L'analyse de ce spectre n'a nécessité que 4 itérations.

Le spectre à 60 MHz de l'allylamine pure a été pris à 35 °C avec le TMS comme référence interne. Du fait de la symétrie du système de spins, le diagramme des énergies se décompose en deux parties indépendantes : l'une relative aux états symétriques, l'autre aux états antisymétriques. Pour chacune d'elles, le niveau le plus profond est choisi comme origine. Nous avons obtenu les résultats figurant dans le tableau suivant que nous comparons à ceux obtenus précédemment par ALEXANDER ⁽¹²⁾ et par BRÜGEL ⁽¹³⁾. L'écart moyen entre les fréquences

du spectre théorique, recalculé à l'aide de nos paramètres, et celles du spectre expérimental est de l'ordre de 0,05 Hz.

En vue de tester les possibilités de cette méthode, nous avons calculé un spectre ABCD₂ fortement couplé avec les déplacements chimiques suivants :

$$\delta_A = 0,0 \text{ Hz}; \quad \delta_B = 10,0 \text{ Hz}; \quad \delta_C = 18,0 \text{ Hz}; \quad \delta_D = 27,0 \text{ Hz}$$

les constantes de couplage étant celles de l'allylamine.

Les niveaux d'énergie ainsi obtenus ont été utilisés avec le programme itératif qui nous a donné les résultats suivants au bout de 15 itérations :

$$\begin{aligned} \delta_A &= -0,003 \text{ Hz}; \\ \delta_B &= 10,000 \text{ Hz}; \\ \delta_C &= 18,000 \text{ Hz}; \\ \delta_D &= 27,000 \text{ Hz}; \\ J_{AB} &= 17,153 \text{ Hz}; \\ J_{AC} &= 10,278 \text{ Hz}; \\ J_{AD} &= 5,328 \text{ Hz}; \\ J_{BC} &= 1,941 \text{ Hz}; \\ J_{BD} &= -1,815 \text{ Hz}; \\ J_{CD} &= -1,582 \text{ Hz}. \end{aligned}$$

Conclusion.

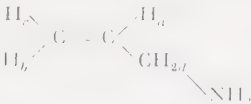
Cette méthode évite, dans la plupart des cas, le recours à un jeu de paramètres initiaux et ne nécessite pas la connaissance de tous les niveaux. Elle permet de pondérer ces derniers et semble converger assez rapidement. D'autre part, plusieurs simulations ont montré qu'elle était très précise. La mise au point d'un programme général est en cours. Elle est en outre adaptée aux petits ordinateurs.

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur I.B.M. 1130 de l'E.N.S.I.C.

	Ce travail		Ce travail		
	ALEXANDER (*)	BRÜGEL (**)	Hertz	ppm	erreur (Hz)
δ_A	33,2	5,97	335,715	5,93	0,022
δ_B	5,5	5,15	306,585	5,11	0,022
δ_C	0	5,04	296,791	4,95	0,022
δ_D	-57,8	3,29	191,981	3,20	0,011
J_{AB}	18,7	17,29	17,156		0,044
J_{AC}	10,8	10,43	10,279		0,044
J_{AD}	5,6	5,32	5,329		0,029
J_{BC}	2,0	1,74	1,942		0,044
J_{BD}	-1,8	-1,65	1,817		0,025
J_{CD}	-1,7	-1,37	1,582		0,029

(*) ALEXANDER : spectre pris à 31,4 MHz; l'origine des déplacements chimiques en Hertz étant telle que $\delta_C = 0$

(**) BRÜGEL : déplacements chimiques en ppm; dans le deutérochloroforme



Nous tenons à remercier M. le Professeur BARRIOL pour son soutien et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. D. SWALEN et C. A. REILLY. — *J. chem. Phys.*, 1962, **37**, 21.
- (2) S. CASTELLANO et A. A. BOTHNER-BY. — *J. chem. Phys.*, 1964, **41**, 3863.
- (3) J. D. SWALEN dans *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, vol. 1, de J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, 1966, chap. III, p. 205, Revue Générale.
- (4) P. GRANGER. — *Chim. anal.*, 1968, **50**, 199, Revue générale.
- (5) P. GRANGER. — *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 594.
- (6) W. A. ANDERSON, R. FREEMAN et C. A. REILLY. — *J. chem. Phys.*, 1963, **39**, 1518.
- (7) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN. — *High resolution nuclear magnetic resonance*, Mac Graw Hill, 1959.
- (8) Y. V. LINNIK. — *Méthode des moindres carrés*, Dunod, Paris, 1963, p. 139.
- (9) E. DURAND. — *Solutions numériques des équations algébriques*, Masson, Paris, 1961, p. 61.
- (10) Réf. 8, page 149.
- (11) *Ibid.*, page 166.
- (12) S. ALEXANDER. — *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 1700.
- (13) W. BRÜGEL, Th. ANKEL et F. KRÜCKEBERG. — *Z. Electrochem.*, 1960, **64**, 1121.

En milieu nématique, le problème de l'interprétation d'un spectre RMN ne se pose pas dans les mêmes termes que ci-dessus.

Nous avons vu que l'estimation de paramètres approchés présentait de sérieuses difficultés. Il en résulte que le nombre de raies identifiables *a priori* est relativement faible et la construction d'un diagramme d'énergie devient problématique. Nous sommes ainsi conduit à utiliser un mode d'optimisation fondé exclusivement sur les fréquences. En cela, la méthode des moindres carrés, explicitée par les formules (3.8) et (3.9), est la mieux adaptée. Cependant, nous nous sommes rapidement aperçu que le calcul rigoureux des dérivées partielles, selon la formule (3.10), était quasiment impraticable pour les systèmes de spins que nous avons étudiés. La formule (3.10) implique en effet des calculs très longs qui doivent être effectués à maintes reprises, d'abord pour éprouver les différentes estimations faites *a priori*, ensuite pour affiner les paramètres à mesure qu'un nombre croissant de transitions expérimentales sont attribuées. Nous avons donc été amené à reconsidérer le problème du calcul des dérivées partielles.

Dans ce but, nous avons repris certains points de la méthode utilisant les niveaux d'énergie que nous venons d'exposer. La fréquence d'une transition est égale à la différence entre deux valeurs propres de deux blocs consécutifs de l'Hamiltonien :

$$\nu = \lambda_m - \lambda_n \quad (3.11)$$

Nous avons vu qu'une valeur propre est, généralement, voisine d'un des éléments diagonaux de la sous-matrice dont elle est issue. Or, en vertu de la formule (2.11), ces éléments diagonaux sont des combinaisons linéaires des paramètres moléculaires P_j . Appelons H_{mm} et H_{nn} les coefficients les plus proches, respectivement de λ_m et λ_n . Ils s'écrivent :

$$\begin{aligned} H_{mm} &= \sum_j d_m^j P_j \\ H_{nn} &= \sum_j d_n^j P_j \end{aligned} \quad (3.12)$$

La fréquence de la transition considérée peut donc être approchée par $v' = \sum_j (d_m^j - d_n^j) P_j$ et ses dérivées partielles par :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P_j} \right)' = d_m^j - d_n^j \quad (3.13)$$

Le calcul des coefficients d étant immédiat, -voir (2.11)-, on constate que le gain en temps de calcul sera considérable.

Nous allons maintenant montrer qu'un algorithme fondé sur ces dérivées approchées est convergent. Nous faisons, à cet effet

l'hypothèse simplificatrice que v ne dépend que d'un paramètre P selon les courbes des figures ci-contre*.

Soit P_0 la valeur initiale de ce paramètre. Toute procédure d'optimisation doit nous conduire vers P . A l'issue de la première itération, nous obtenons une valeur :

$$P_1 = P_0 + \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{P_0}} (v_{\text{exp.}} - v_0)$$

Puis, la deuxième itération nous amène à P_2 qui est déjà très proche de la valeur exacte (figure 3.1) :

$$P_2 = P_1 + \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{P_1}} (v_{\text{exp.}} - v_1)$$

Supposons maintenant que

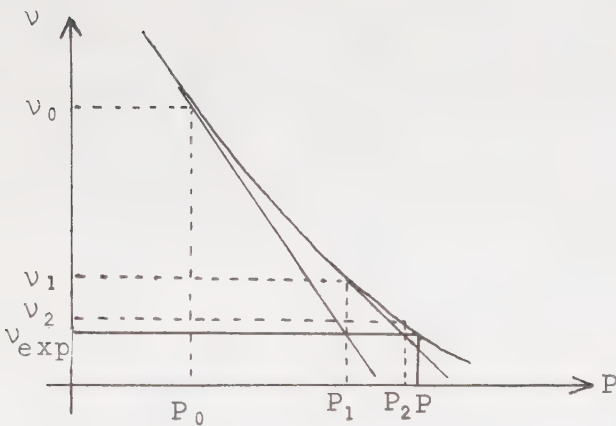


Figure 3.1

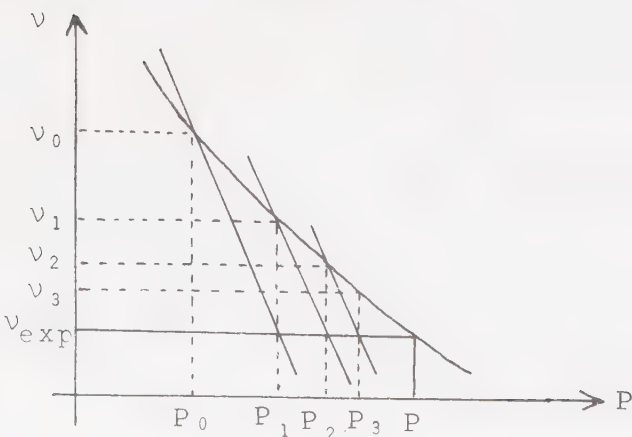


Figure 3.2

* Cette démonstration peut sans difficulté s'étendre au cas général, les courbes $v(P)$, dans la réalité, étant toujours monotones.

nous substituons à $(\frac{\partial v}{\partial P})$ une dérivée approchée $(\frac{\partial v}{\partial P})'$ (figure 3.2). On s'aperçoit que le processus itératif nous conduit également, dans ce cas, à la valeur exacte P. Davantage d'itérations sont néanmoins nécessaires. En outre, pour que la convergence soit atteinte, $(\frac{\partial v}{\partial P})$ et $(\frac{\partial v}{\partial P})'$ doivent être de même signe.

Cette dernière condition est généralement réalisée par l'emploi de la formule (3.13). Cependant, si une valeur propre est par trop éloignée d'un élément diagonal, il peut arriver que, pour quelques fréquences, les dérivées partielles exacte et approchée, relativement à certains paramètres, soient de signe contraire. Malgré cette restriction, la convergence des calculs est assurée du fait que le nombre des transitions utilisées est très supérieur à celui des paramètres à déterminer.

Cette méthode présente donc deux caractéristiques intéressantes :

- d'une part, les vecteurs propres n'ont ni à être calculés, ni à être stockés, ce qui permet sa mise en oeuvre sur des ordinateurs de petite taille ;
- d'autre part, la durée de chaque itération ne dépend plus que du temps de diagonalisation, le calcul de (3.13) étant extrêmement rapide.

Ce dernier point, en dépit de la nécessité d'un plus grand nombre d'itérations, est de loin le plus appréciable et il a rendu possible le traitement de systèmes de spins importants tels que ceux du xylène et du mésitylène.

d. Programme et détails du calcul.

Le programme itératif que nous avons écrit (ANAR : ANALyse des spectres Rmn) est compatible avec celui qui conduit au calcul d'un spectre théorique, c'est-à-dire que les différents sous-spectres et les différentes sous-matrices y sont construits de la même façon. Au surplus, la diagonalisation est effectuée par le même sous-programme, les valeurs propres y sont classées également par valeur décroissante, ce qui est de première importance eu égard à l'identification des transitions expérimentales

Les données à fournir au programme sont, d'une part un ensemble de fréquences expérimentales, chacune d'elles étant accompagnée de 4 entiers représentant son attribution qui est déduite des résultats du programme CAST ; d'autre part, un jeu de paramètres initiaux. Certains paramètres pourront être fixés à leur valeur initiale durant le calcul (par exemple, les couplages scalaires) et il est possible, en outre, d'optimiser simultanément un groupe de paramètres qui sont égaux pour des raisons de symétrie. Le programme comporte deux options : les dérivées partielles peuvent être calculées de façon rigoureuse selon (3.10), ou bien estimées au moyen de (3.13). Dans ce dernier cas, toute valeur propre, impliquée dans l'optimisation par l'intermédiaire d'une transition expérimentale, est comparée à tous les éléments diagonaux de la sous-matrice à laquelle elle appartient. L'élément le plus proche est alors sélectionné et interviendra dans le calcul de (3.13).

La matrice A des dérivées partielles (exactes ou approchées étant construite, il reste à résoudre l'équation matricielle (3.9) ; il s'agit en fait d'un système surdéterminé où chaque équation peut être pondérée selon la confiance que l'on accorde aux différentes fréquences expérimentales. En utilisant les

résultats des théories statistiques, (3.9) peut se ramener à un système de N_p équations à N_p inconnues, N_p étant le nombre de paramètres. On définit à cet effet les matrices :

$$[C] = [A^T] [A] \quad (3.14)$$

$$\text{et } [B] = [A^T] [\Delta v] \quad (3.15)$$

Il vient alors :

$$[C] [\Delta P] = [B] \quad (3.16)$$

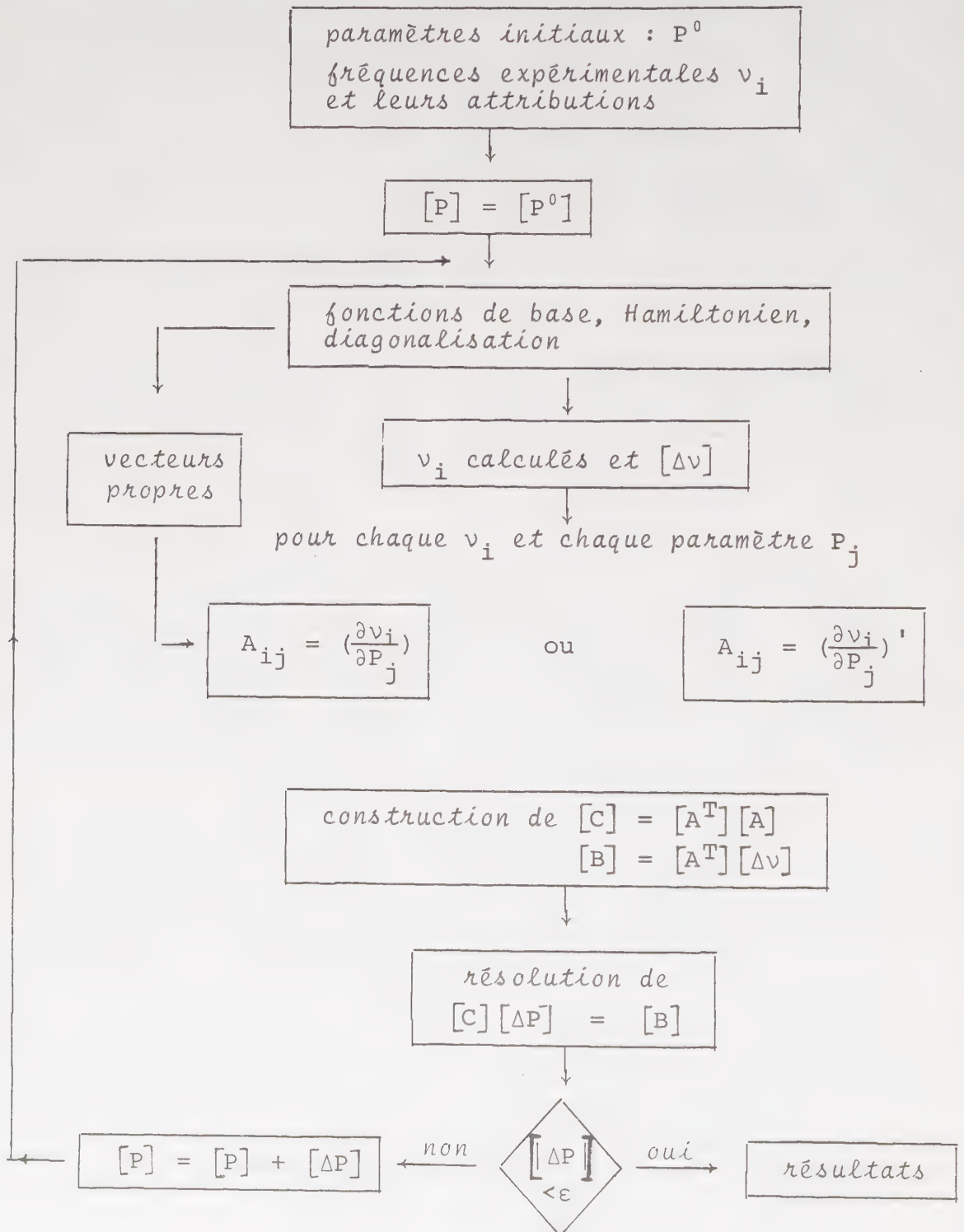
La matrice $[C]$ étant symétrique, le système (3.16) est résolu selon la méthode de CHOLESKI (⁷). A chaque itération, l'écart

$$\text{type } \sigma = \sqrt{\sum_i \frac{(v_{i\text{exp.}} - v_{i\text{calc.}})^2}{N_f}} \quad \text{est calculé } (N_f \text{ est le nombre}$$

de fréquences expérimentales). Le processus est arrêté soit lorsque le nombre maximal d'itérations, fixé pour l'utilisateur, est atteint, soit lorsque les paramètres ne varient plus de façon appréciable. A la fin du cycle de calculs, l'incertitude sur chaque paramètre est estimée par une formule analogue à celle de la méthode utilisant les niveaux d'énergie (voir plus haut).

Notons enfin que, dans les éléments diagonaux de l'Hamiltonien, les coefficients de J_{ij} et de D_{ij} sont les mêmes, ce qui nous interdit d'optimiser simultanément couplages directs et scalaires dans le cas où les dérivées partielles sont calculées de façon approchée selon (3.13). Ceci ne constitue en fait qu'un inconvénient mineur puisqu'il est toujours possible d'optimiser successivement ces deux types de couplage. Cette restriction est d'autant moins contraignante que la plupart du temps, les couplages scalaires seront fixés au cours des itérations.

Nous donnons, ci-dessous, l'organigramme de principe du programme ANAR.



Nous avons écrit deux versions de ce programme, l'une pour IBM 1800, l'autre pour CII 10070, qui ont respectivement les mêmes performances que le programme CAST du point de vue de la taille des systèmes de spins. Le recours aux dérivées partielles approchées s'est révélé particulièrement appréciable quant à la durée des calculs.

Le cas du *p*-xylène est très révélateur à cet égard : il faut environ 1 heure pour effectuer les calculs d'une itération si nous utilisons les dérivées partielles exactes. En revanche, deux itérations, de 4 minutes chacune, conduisent aux mêmes valeurs des paramètres lorsque nous optons pour les dérivées partielles approchées. Ces dernières nous ont permis d'atteindre la convergence pour tous les spectres étudiés dans ce mémoire, à l'exception du chlorobenzène pour lequel nous avons dû recourir, en fin d'analyse, aux dérivées partielles exactes. Ceci s'explique par la faible surdétermination du système d'équations représenté par (3.9) et par la quasi-indépendance des fréquences vis-à-vis de certains paramètres. Néanmoins, comme nous le verrons, notre méthode nous conduisait à un jeu de paramètres très voisins de la solution définitive.

Enfin, dans le souci d'éprouver notre méthode dans le cas d'un spectre obtenu en milieu isotrope, nous avons repris l'exemple de la pyridine donné par DETAR ⁽⁸⁾ comme test du programme LAØCN3 de CASTELLANO et BOTHNER-BY ⁽³⁾. Alors que le calcul effectué à l'aide des dérivées exactes converge au bout de 3 itérations, nous avons obtenu le même résultat avec les dérivées approchées mais en 5 itérations.

REFERENCES.

- (¹) J.D. SWALEN
"Computer techniques in the analysis of NMR spectra"
dans "Progress in NMR spectroscopy", vol. 1,
Pergamon Press (1966)
 - (²) P. DIEHL, H.P. KELLERHALS *et* W. NIEDERBERGER,
J.Magn.Resonance, 4, 352, (1971)
 - (³) S. CASTELLANO *et* A.A. BOTHNER-BY
J.Chem.Phys., 41, 3863, (1964)
 - (⁴) G.P. CEASAR, C.S. VANNONI *et* B.P. DAILEY
J.Chem.Phys., 50, 373 , (1969)
 - (⁵) J.D. SWALEN *et* C.A. REILLY
J.Chem.Phys., 37, 21, (1962)
 - (⁶) R.A. HOFFMAN
J.Chem.Phys., 33, 1256, (1960)
 - (⁷) E. DURAND
"Solutions numériques des équations algébriques"
Masson (1960)
 - (⁸) D.F. DETAR
"Computer programs for chemistry", vol. 1
W.A. Benjamin Inc. (1969)
-

Chapitre 4

RESULTATS EXPERIMENTAUX INTERPRETATIONS ET DETERMINATIONS STRUCTURALES

Nous nous sommes essentiellement intéressé au para-xylène et à certains de ses dérivés : le tétrachloro-para-xylène (TCPX), le 2,5-dichloro-para-xylène (DCPX) et la 2,5-diméthylpyrazine (DMP). Ces molécules sont apolaires et leur structure géométrique ne peut par conséquent être déterminée par spectroscopie micro-ondes. La RMN en solvant nématique, qui conduit à des résultats d'une précision comparable aux micro-ondes, doit donc s'avérer ici particulièrement utile. Nous avons pu effectivement établir avec certitude la position relative des différents atomes d'hydrogène du para-xylène et obtenir des indications quant à la rotation des groupements méthyles. Ces résultats sont néanmoins acquis au prix d'une interprétation assez délicate du spectre. Pour les autres molécules de cette famille possédant une plus faible symétrie, nous n'avons pu déterminer avec exactitude que la distance entre les deux groupements méthyles.

Comme nous avons été en mesure d'interpréter le spectre du para-xylène (10 spins), nous avons entrepris l'étude du mésitylène (12 spins) dont nous avons réussi à analyser le spectre. Il s'agit, là encore, d'une molécule apolaire et nous en avons obtenu la structure, sans malheureusement pouvoir accéder à des résultats bien nets pour ce qui est de la rotation interne. Cela est dû à un degré d'orientation assez faible.

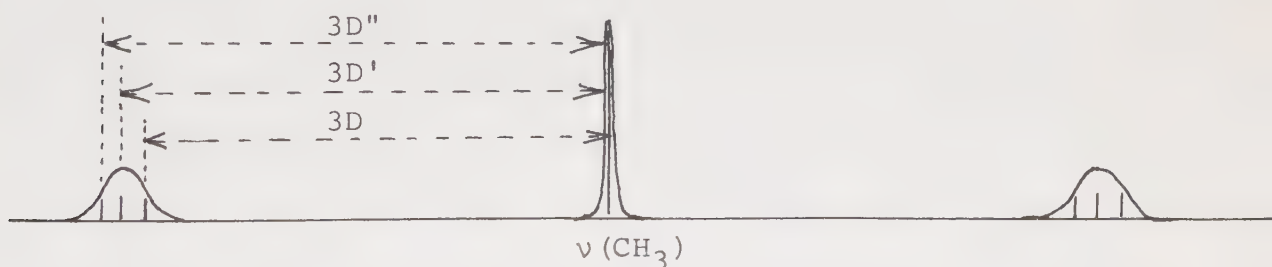
Enfin, dans le cadre d'une étude plus générale entreprise au laboratoire, nous nous sommes intéressé au chlorobenzène qui, dans le présent travail, constitue un exemple de détermination structurale d'une molécule rigide. Nous avons d'ailleurs été amené, dans cette circonstance, à transposer au milieu anisotrope la technique de double résonance connue sous le nom d'INDOR.

Dans un premier paragraphe, nous donnerons un aperçu des techniques expérimentales auxquelles nous avons eu recours. Viendra ensuite l'étude du chlorobenzène. Le troisième paragraphe sera consacré aux dérivés du para-xylène. Nous terminerons ce chapitre par l'étude du para-xylène et du mésitylène, deux molécules dont la symétrie permet une élucidation structurale complète.

4.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

La préparation des échantillons réclame le plus grand soin. L'adjonction d'un composé au solvant nématique réduit la zone de température dans laquelle ce dernier présente les propriétés d'un cristal liquide. Aussi, la concentration du soluté sera toujours assez faible. De façon à obtenir une solution bien homogène, après addition du soluté au solvant, l'ensemble est porté à une température telle que le milieu soit isotrope puis on laisse revenir l'échantillon à la température des mesures, tout en agitant.

Un problème important tient à l'existence d'un gradient de température, même très faible. En effet, le degré d'orientation est extrêmement sensible à la température. Supposons, par exemple, que le spectre étudié soit le triplet d'un groupement méthyle et que nous ayons trois zones de températures au sein de l'échantillon ; à chacune d'elles se rapporte un coefficient d'orientation différent (soit S , S' et S''). Le spectre expérimental dépendra alors de trois couplages directs D , D' et D'' , et présentera l'aspect de la figure ci-dessous : la position du pic central correspond au déplacement chimique du méthyle et, de ce fait, est peu affectée par les variations d'orientation. Cette bande centrale restera donc fine. En revanche, les bandes des extrémités, qui dépendent des couplages directs, seront élargies.



Pour réduire ces gradients de températures, nous avons choisi, dans la mesure du possible, des solvants qui sont nématiques à la température de la sonde du spectromètre et nous avons laissé séjourner l'échantillon dans l'entrefer de l'aimant, au moins 2 heures avant la mesure.

Par ailleurs, l'induction magnétique est créée, dans la plupart des spectromètres, par un électro-aimant et, de façon conventionnelle, on fait tourner l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à la direction de l'induction, dans le but d'améliorer l'homogénéité de cette dernière. Cette possibilité nous est interdite ici puisque le solvant nématique doit s'orienter selon les lignes de force de l'induction ; cette orientation

serait détruite par la rotation de l'échantillon. Il faut cependant noter que cette limitation n'existe plus pour les spectromètres équipés d'un solénoïde supraconducteur ⁽¹⁾.

Après avoir surmonté les difficultés inhérentes à la préparation de l'échantillon, nous devons nous occuper du problème de la précision des mesures. Les spectres obtenus en milieu nématique sont en effet très étalés ; le spectre du para-xylène, par exemple, s'étend sur 16 Kilohertz. La plupart des spectromètres permettent en principe de telles observations mais de sérieux obstacles apparaissent dans la pratique. Si on ne peut opérer qu'en balayage de champ, comme cela est le cas avec un appareil JEOL C 60 HL, il s'avère très difficile de calibrer la zone de balayage si la largeur du spectre excède quelques kilohertz (la méthode de la bande latérale ⁽²⁾ devient effectivement inapplicable au-delà). En outre, l'inhomogénéité de l'induction magnétique se dégrade à mesure qu'on applique une tension plus élevée aux bornes des bobines de balayage, contribuant ainsi à accroître encore la largeur de raie. Ces deux inconvénients sont éliminés lorsqu'on dispose d'un spectromètre comportant un balayage de fréquence suffisamment large. C'est le cas du spectromètre BRUKER HFX 90 avec lequel nous avons étudié le para-xylène et le mésitylène à l'aide de cet appareil, il est en effet possible d'effectuer un balayage de 24 Kilohertz ; il est néanmoins nécessaire d'utiliser la fréquence de modulation de 12,5 Kilohertz et d'observer une bande latérale, après avoir annulé la bande centrale, de façon à éviter le recouvrement de signaux provenant de différentes bandes de modulation. Au demeurant, trois problèmes subsistent :

- en premier lieu, celui de la sensibilité nécessitant le recours à des échantillons de 10 mm de diamètre et il en résulte que les différentes inhomogénéités, d'induction magnétique, de

température et de concentration s'en trouvent augmentées.

- d'autre part, des mesures précises exigent l'enregistrement du spectre par tranches de 1000 Hertz. Le balayage devant être lent, plusieurs heures sont nécessaires et, pendant ce temps, la température de l'échantillon pourra évoluer légèrement, risquant ainsi de faire varier quelque peu la position des raies.

- enfin, la troisième difficulté, peut-être la moins contraignante, réside dans l'obligation de réaliser une bonne stabilisation champ-fréquence au moyen d'une raie fine (lock). Pour ce faire, nous avons inclus dans l'échantillon un capillaire rempli de cyclohexane qui, tout en étant une source d'inhomogénéités, contribue au surplus à masquer une partie du spectre.

Il est possible d'échapper à ces difficultés en recourant à la RMN par transformée de Fourier. Cette technique consiste à accumuler, de façon cohérente, les réponses à des impulsions radio-fréquences successives (³). On montre que la transformée de Fourier d'une telle réponse (ou interférogramme) n'est autre que le spectre haute résolution habituel. L'interférogramme tendant vers zéro au bout d'un délai égal à environ cinq fois le temps de relaxation transversal (de l'ordre de la seconde dans notre cas), la cadence des impulsions peut être très rapide. Comme le rapport signal sur bruit croît comme la racine carrée du nombre d'accumulations, il est possible d'obtenir un spectre de bonne qualité dans un laps de temps très court. De surcroît, le problème de l'évolution de la température de l'échantillon disparaît et la stabilisation champ-fréquence devient superflue dans la mesure où la dérive de l'induction magnétique est négligeable pendant la durée des accumulations. Dans ce travail, seules les études du dichloroxylène et de la diméthylpyrazine ont pu bénéficier de cette technique, que nous avons depuis adaptée à nos problèmes et que nous utilisons maintenant de

façon courante au laboratoire (⁴).

4.2. ETUDE DU CHLOROBENZENE et APPLICATION DE LA DOUBLE RESONANCE à la RMN en SOLVANT NEMATIQUE.

Ce travail est relaté ci-après. Nous explicitons tout d'abord les expressions théoriques des couplages directs. La molécule étant de symétrie C_{2v} , les coefficients S_{xx} et S_{yy} suffisent à décrire l'orientation moyenne (voir figure). Nous désignerons par K la quantité égale à $\gamma^2 \hbar / 2\pi$, γ étant le rapport gyromagnétique du proton. Nous conserverons cette notation dans la suite de cet exposé ; si les couplages sont exprimés en Hertz et les distances en Angstroem, K vaut : $1,20067 \cdot 10^{+5}$. En appliquant la formule (1.18), on parvient alors facilement aux relations ci-dessous :

$$D_{12} = K \frac{S_{xx}(x_1 - x_2)^2 + S_{yy}(y_1 - y_2)^2}{[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2]^{5/2}}$$

$$D_{13} = K \frac{S_{xx} x_1^2 + S_{yy} y_1^2}{(x_1^2 + y_1^2)^{5/2}}$$

$$D_{14} = K \frac{S_{xx}(x_1 + x_2)^2 + S_{yy}(y_1 - y_2)^2}{[(x_1 + x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2]^{5/2}}$$

$$D_{15} = K \frac{S_{xx}}{(2x_1)^3}$$

$$D_{23} = K \frac{S_{xx} x_2^2 + S_{yy} y_2^2}{(x_2^2 + y_2^2)^{5/2}}$$

$$D_{24} = K \frac{S_{xx}}{(2x_2)^3}$$

Comme nous le verrons plus bas, nous nous sommes donné x_2 et y_2 , et nous cherchons à déterminer x_1 , y_1 , S_{xx} et S_{yy} . Nous disposons donc de 6 relations pour 4 inconnues, que nous traiterons par la méthode des moindres carrés en ayant calculé analytiquement les dérivées partielles de chacune de ces relations par rapport aux inconnues.

The PMR Spectrum of Chlorobenzene Partially Oriented in a Nematic Phase. The Use of the INDOR Technique in a Liquid Crystal Solution

D. CANET, E. HALOUI, AND H. NERY

*Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Nancy I, Case Officielle N° 140,
54037 Nancy Cedex, France*

Received June 5, 1972

PMR spectra of chlorobenzene dissolved at different concentrations in the nematic phase of 4-*n*-butyl-4'-methoxyazoxybenzene have been analyzed. Line assignments have been checked with the help of the INDOR technique. The way in which this type of experiment has to be carried out in liquid crystal solution is described. Small geometric variations of chlorobenzene with respect to the orientational degree are reported.

INTRODUCTION

Although benzene derivatives have been widely studied in liquid crystal solution (1), spectra of only a few monosubstituted benzenes have been analyzed (2-4). We present here a study of chlorobenzene carried out with the aim of an unambiguous spectrum analysis. We have also tried to obtain geometrical information on the basis of reasonable assumptions.

EXPERIMENTAL

Commercial chlorobenzene was dissolved in the nematic phase of 4-*n*-butyl-4'-methoxyazoxybenzene (MERCK licristal phase IV). Several concentrations were used: 8 mole percent (spectrum 1), 13 mole percent (spectrum 2), and 20 mole percent (spectra 3 and 4). The spectra 3 and 4 were run at slightly different temperatures.

A Bruker HX90 spectrometer with built-in INDOR facilities was employed. It was operated at the probe temperature (around 28°C); cyclohexane in a thin capillary was used as the lock signal. Sample tubes of 10 mm diameter were used. Spectra were recorded in the frequency sweep mode. Average line width was about 10 Hz and the precision on line positions is estimated at 2 Hz. For example, spectrum 4 with the corresponding theoretical spectrum is shown in Fig. 1.

ANALYSIS OF SPECTRA

The analysis was first carried out according to a method described earlier (5), which allows one to start from very rough parameters. As an example, an r.m.s. deviation of 3 Hz was obtained for spectrum 4. A smaller r.m.s. error could not be reached because of insufficient overdetermination as indicated in Ref. 5. With a modified version (7) of the LAOCOON 3 program (6), convergence was achieved with a r.m.s. error of 2.1 Hz, and the results were very close to the previous ones. The parameters relative to the

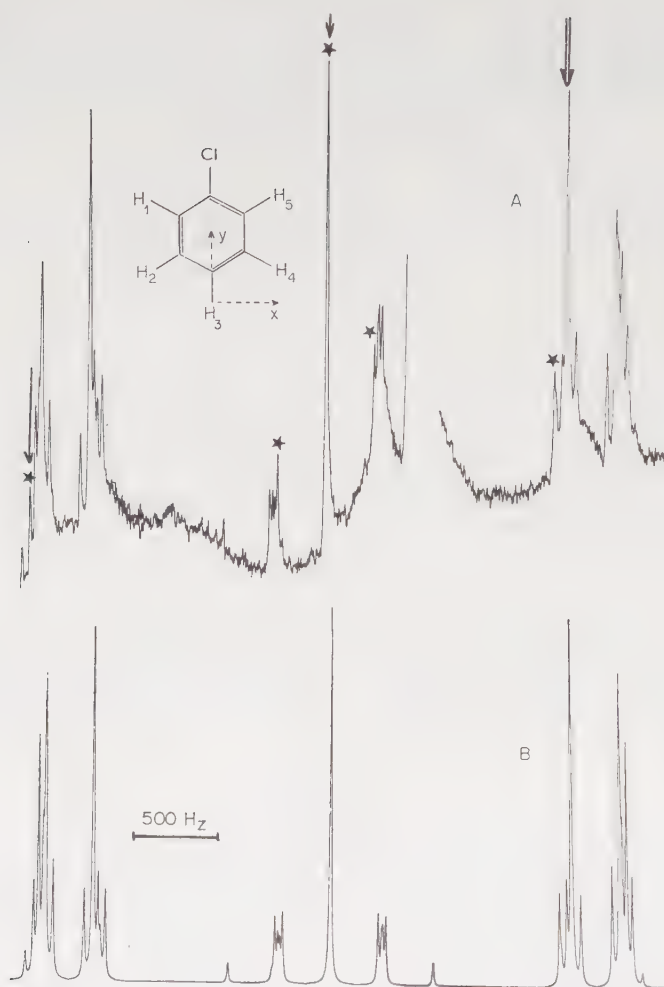


FIG. 1. A. Experimental spectrum of chlorobenzene dissolved in a nematic solvent (20 mole percent.) B. Computed spectrum.

TABLE 1
SPECTRAL PARAMETERS FOR CHLOROBENZENE^{a, b}

Spectrum	1	2	3	4
r.m.s. error	1.26	2.6	2.2	2.1
$\nu_1 - \nu_3$	17.05 ± 3.5	0.5 ± 5.0	3.35 ± 4.0	7.30 ± 3.5
$\nu_2 - \nu_3$	17.15 ± 3.5	25.45 ± 5.0	15.68 ± 4.0	11.53 ± 3.5
D_{12}	-1259.44 ± 0.4	-1111.40 ± 0.3	-907.35 ± 0.2	-932.02 ± 0.3
D_{13}	-173.16 ± 1.0	-154.48 ± 1.3	-125.66 ± 1.0	-129.90 ± 0.9
D_{14}	-26.51 ± 0.2	-23.75 ± 0.3	-20.96 ± 0.3	-21.42 ± 0.2
$(D_{15} + D_{24})/2$	26.62 ± 0.2	24.43 ± 0.4	16.28 ± 0.3	16.85 ± 0.3
D_{23}	-214.66 ± 1.3	-190.30 ± 1.7	-160.01 ± 1.3	-164.50 ± 1.1

^a Scalar couplings assumed (8): $J_{12} = 8.0$, $J_{13} = 1.0$, $J_{14} = 0.5$, $J_{15} = 2.3$, $J_{23} = 7.5$, $J_{24} = 1.7$.

^b Values are given in hertz.

four spectra, listed in Table 1, have been determined in this way. The uncertainties quoted in this table are the probable program output errors. Errors of the same order of magnitude were obtained as well in perturbing arbitrarily each line position by 2 Hz.

A difficulty was encountered in the determination of the two direct couplings D_{15} and D_{24} . The spectrum actually depends only upon the sum of these two couplings: a difference of 10 Hz between them is necessary to get a sensitive variation with line positions. As the distances H_1-H_5 and H_2-H_4 are nearly equal, this difference cannot be expected. Besides, the spectrum is almost independent of the difference between the chemical shifts of H_1 and H_2 : only their sum has a real meaning.

Nearly all the line assignments have been checked by INDOR (see next section). The signs of direct couplings as shown by this latter technique indicate the usual orientation of benzene rings in thermotropic solvents (1).

INDOR EXPERIMENTS

One of the main applications of this technique is the establishment of the energy level diagram (9). It is performed by keeping the observing irradiation frequency (f_1) at the resonance of a given line and sweeping the frequency of a second irradiation (f_2) over the whole spectrum. Each time it passes through a line which has an energy level in common with the monitored line, a modification of the intensity of the latter is observed. As the sweep of the chart is synchronous with the f_2 sweep, the INDOR spectrum consists of "lines up" and "lines down" (9). (A "line up" indicates a progressive arrangement between the monitored and the irradiated lines; a "line down," a regressive arrangement.) Usually, an INDOR spectrum is recorded slowly in order to get sharp lines. Also, weak values of the f_2 irradiation are used to avoid tickling effects which would only yield "lines down."

It turned out that, in the present case, the experiment performed in such a way led to poor results or no result at all. The reason for this failure may be stated as follows; the shortness of relaxation times in nematic solutions requires a strong f_2 irradiation which in turn produces mainly tickling effects and, consequently, only broad "lines down" appear.

We then tried successfully a fast sweep INDOR experiment, which is related to the TSI method, due to Hoffman *et al.* (10). These authors showed that when irradiating a line during a time of the order of the inverse apparent line width, the intensity changes of connected lines are independent of relaxation processes (and only depends on the energy level arrangement) provided that the response to this irradiation is recorded in a time short with respect to T_1 . They developed this method in the conventional field sweep mode.

We performed such experiments in the INDOR mode, in which the requirements inherent to the method are automatically satisfied. The best results were obtained for a sweep rate of 12 Hz/sec and for similar f_1 and f_2 attenuations corresponding to a level slightly above saturation. The signals are relatively broad because of filtering conditions imposed by the poor signal to noise ratio.

Figure 2 shows a typical experiment together with the normal spectrum, where the intense central line was monitored and f_2 swept over the left part of the spectrum. The reproducibility and the distinction between regressive and progressive characters are clearly seen.

The three peaks marked by an arrow were monitored and this permitted the confirmation of nearly all the assignments. For instance, the transitions connected to the line marked by a double arrow are indicated by a star on Fig. 1. The transition located near the monitored peak is of particular interest; a line down appeared there at a frequency of -752 Hz. With the sign combination given in Table 1, the theoretical spectrum shows at this place a transition whose frequency is -750 Hz and which is regressively connected to the monitored line, while the other sign combination led to a

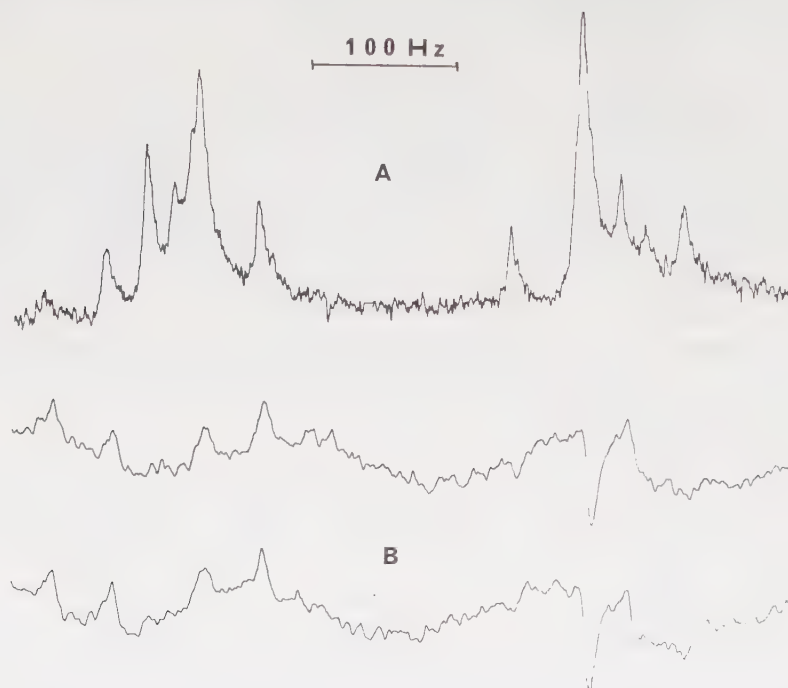


FIG. 2. *A*. Normal left part of the spectrum. *B*. Corresponding INDOR spectrum, the intense central line being monitored (2 different scans).

theoretical transition at -742 Hz which is not connected. This allows an unambiguous choice of the signs of the direct couplings relative to the scalar ones. This choice was not obvious from the spectrum analysis since the r.m.s. error was only 1.2 Hz greater with the wrong sign combination.

Therefore, it appears that INDOR is useful in the determination of relative signs and in checking line assignments. Moreover, thanks to the easy distinction between regressive and progressive characters we believe this technique is more efficient than the conventional tickling method (11).

GEOMETRICAL INFORMATION

As the direct couplings D_{15} and D_{24} cannot be separately determined, there remain five independent observables: D_{12} , D_{13} , D_{14} , $(D_{15} + D_{24})$, and D_{23} . For this reason, the structural parameters can no longer be computed according to the Diehl *et al.* formulae

(7). It is, however, possible to eliminate the two orientation parameters S_{xx} and S_{yy} in the mathematical expressions of the five couplings. This yields three equations where the unknowns are three coordinate ratios, namely x_1/x_2 , y_2/x_2 , y_1/x_2 . Unfortunately, this sort of calculation leads to large errors. We preferred to fix x_2 and y_2 at their benzene values. This is reasonable in view of the microwave results on benzonitrile (12) and fluorobenzene (13) and presents a further advantage as the influence of the uncertainty on D_{23} , which is the largest one, is reduced. The remaining unknowns (i.e., x_1 , y_1 , S_{xx} , and S_{yy}) were then computed. As the system is overdetermined, a least-squares procedure was used. In Table 2, these parameters for the four spectra are listed. Errors indicated in Table 2 were estimated by perturbing successively each direct coupling

TABLE 2
MOLECULAR PARAMETERS EXTRACTED FROM CHLOROBENZENE
SPECTRA

Spectrum	1	2	3	4
S_{xx}	-0.0179 ± 0.0003	-0.0164 ± 0.0003	-0.0105 ± 0.0006	-0.0108 ± 0.0006
S_{yy}	0.163 ± 0.001	0.146 ± 0.001	0.113 ± 0.003	0.116 ± 0.002
x_1 (Å)	-2.175 ± 0.013	-2.174 ± 0.012	-2.123 ± 0.038	-2.115 ± 0.028
y_1 (Å)	3.736 ± 0.007	3.749 ± 0.007	3.705 ± 0.022	3.706 ± 0.017

with its corresponding uncertainty. One notices a small variation between geometry and orientation which seems to be significant in view of the following argument: spectra 3 and 4 show almost the same orientation and lead to nearly equal values for x_1 and y_1 . Again similar geometries are extracted from spectra 1 and 2 where orientation is of the same order of magnitude. Moreover, other values for the two fixed quantities x_2 and y_2 do not modify this tendency. Such an effect has already been observed for paradi-nitrobenzene by Barili and Veracini (14) and may be attributed to solute-solvent interactions.

In Table 3 the deviations between experimental and recalculated D_{ij} are reported. The agreement is good in regard to the uncertainties of the experimental D_{ij} . These

TABLE 3
DEVIATIONS BETWEEN EXPERIMENTAL AND RECALCULATED D_{ij}

Spectrum	1	2	3	4
$\Delta[D_{12}]$	0.00	0.00	-0.01	-0.02
$\Delta[D_{13}]$	1.08	0.8	1.75	1.65
$\Delta[D_{14}]$	-0.14	-0.14	-0.53	-0.27
$\Delta[(D_{15} + D_{24})/2]$	0.02	-0.04	0.09	0.10
$\Delta[D_{23}]$	0.36	0.26	0.63	0.52

deviations, however, show the same tendency for the four experiments. This may be due to the influence of vibrations and/or to the anisotropy of indirect couplings.

Studies of other monosubstituted benzenes are in progress in order to have a better insight into the change of molecular geometry with orientation.

CONCLUSION

We have shown that the INDOR technique can be applied successfully to liquid crystal solutions under some conditions, rapid scanning, and relatively high irradiation levels. The use of better filtering conditions and accumulation should improve the quality of this experiment.

ACKNOWLEDGMENTS

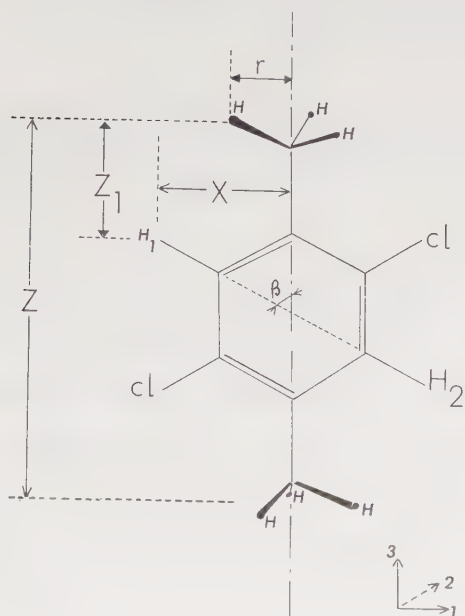
The authors wish to thank Professor J. Barriol and Professor J. L. Rivail for stimulating discussions. They are grateful to C.N.R.S. for financial support.

REFERENCES

1. P. DIEHL AND C. L. KHETRAPAL, "N.M.R. Basic Principles and Progress," Vol. I (Springer, Berlin, 1969).
2. L. C. SNYDER, *J. Chem. Phys.* **43**, 4041 (1965).
3. P. DIEHL AND C. L. KHETRAPAL, *Org. Magn. Resonance* **1**, 467 (1969).
4. C. A. VERACINI, P. BUCCI, AND P. L. BARILI, *Mol. Phys.* **23**, 59 (1972).
5. D. CANET AND R. PRICE, *J. Magn. Resonance*, **9**, 35 (1973).
6. S. CASTELLANO AND A. A. BOTHNER-BY, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).
7. P. DIEHL, C. L. KHETRAPAL, AND H. P. KELLERHALS, *Mol. Phys.* **15**, 333 (1968).
8. N. BODEN, J. W. EMSLEY, J. FEENEY, AND L. H. SUTCLIFFE, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 620 (1963).
9. V. J. KOWALEWSKI, "Progress in NMR Spectroscopy" (J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, Eds.), Vol. 5, Pergamon Press, Long Island City, N.Y., 1969.
10. R. A. HOFFMAN, B. GESTBLOM, AND S. FORSEN, *J. Chem. Phys.* **39**, 486 (1963).
11. B. M. FUNG AND M. J. GERACE, *J. Chem. Phys.* **53**, 1171 (1970).
12. J. CASADO, L. NYGAARD, AND G. O. SORENSEN, *J. Mol. Structure* **8**, 211 (1971).
13. B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN-NYGAARD, AND E. TANNENBAUM, *J. Chem. Phys.* **26**, 134 (1957).
14. P. L. BARILI AND C. A. VERACINI, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 229 (1971).

4.3. ETUDE du TETRACHLORO-p-XYLENE, du 2,5-DICHLORO-p-XYLENE et de la 2,5-DIMETHYLPYRAZINE.

Nous avons rassemblé, ci-après, les trois articles relatifs à ce travail. Comme pour le chlorobenzène, nous détaillerons les expressions théoriques qui nous ont conduit aux déterminations structurales dans le cas du DCPX et de la DMP. Ces deux molécules sont, en moyenne, de symétrie C_{2h} . Avec le



système d'axes de la figure ci-contre, les seuls coefficients d'orientation à considérer sont S_{11} , S_{33} et S_{13} . Nous devons supposer, en outre, que les axes des groupements méthyles étaient colinéaires, faute de quoi, les calculs deviennent inextricables. Cette hypothèse ne porte pas à conséquence dans la mesure où nous avons ensuite supposé diverses valeurs pour r et X .

Préoccupons nous tout d'abord du couplage direct à l'intérieur du groupement méthyle. Ce dernier, considéré isolément, étant de symétrie C_{3v} , nous sommes fondé à écrire :

$$D(CH_3) = -K \frac{S_{33}}{6\sqrt{3} r^3}$$

Ce couplage est donc indépendant de la rotation interne (une démonstration plus rigoureuse en sera donnée dans le paragraphe relatif au para-xylène).

Les autres couplages, impliquant les méthyles, sont affectés par cette rotation interne. Nous avons effectué les

calculs dans deux cas. Nous supposons tout d'abord trois formes équivalentes en interconversion rapide, chacune d'elles correspondant à la disposition adoptée dans la figure ci-avant.

Dans cette hypothèse, il vient :

$$D(\text{CH}_3, \text{CH}_3) = K \frac{S_3}{3r^3} \left\{ \frac{\left(\frac{Z}{r}\right)^2 - 2}{\left[\left(\frac{Z}{r}\right)^2 + 4\right]^{5/2}} + \frac{2\left(\frac{Z}{r}\right)^2 - 1}{\left[\left(\frac{Z}{r}\right)^2 + 1\right]^{5/2}} \right\}$$

$$D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_1) = \frac{K}{3} \left\{ \frac{(x-r)^2 S_{11} + Z_1^2 S_{33} + 2(x-r)Z_1 S_{13}}{(Z_1^2 + x^2 + r^2 - 2rx)^{5/2}} \right.$$

$$+ \frac{(2x^2 - r^2 + 2rx)S_{11} + (2Z_1^2 - \frac{3}{2}r^2)S_{33} + 2Z_1(r+2x)S_{13}}{(r^2 + x^2 + Z_1^2 + rx)^{5/2}} \left. \right\}$$

Le deuxième modèle consiste à admettre que la rotation interne de chaque méthyle est régie par un potentiel de la forme $V(\theta) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\theta)$. On peut montrer numériquement que le couplage $D(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$ n'est pratiquement pas affecté par un tel potentiel, ce qui nous a incité à conserver la formulation précédente, même dans cette hypothèse. Ce n'est pas le cas du couplage $D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_1)$ qui s'écrit :

$$D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_1) = \frac{K}{2} \int_0^{2\pi} e^{-V(\theta)/kT} \times \frac{S_{11}(x + r^2 \cos^2 \theta - 2xrcos\theta) + S_{33}(Z_1^2 - r^2 \sin^2 \theta) + 2S_{13}Z_1(x - r \cos \theta)}{(x^2 - r^2 + Z_1^2 - 2xrcos\theta)^{5/2}} d\theta$$

Quelle que soit l'hypothèse envisagée, on passe de $D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_1)$ à $D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_2)$, en remplaçant Z par $Z - Z_1$.

Reste le couplage entre les deux protons du cycle, qui s'obtient aisément :

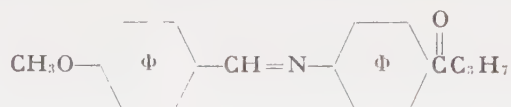
$$D(H_1, H_2) = K \frac{4x^2 S_{11} + (Z - 2Z_1)^2 S_{33} - 4x(Z - 2Z_1) S_{13}}{[4x^2 + (Z - 2Z_1)^2]^{5/2}}$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre RMN du tétrachloro-*p*-xylène dissous dans une phase nématique.* Note (*) de MM. **DANIEL CANET** et **PIERRE GRANGER**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre RMN du tétrachloro-*p*-xylène dissous dans l'anisole-para-azométhyne-phényl-N-butyle a été analysé. Moyennant l'hypothèse d'une rotation libre des deux méthyles, le rapport de la distance des plans contenant les hydrogènes des méthyles au rayon du cercle sur lequel sont situés ces derniers a été déterminé et vaut $6,41 \pm 0,04$.

L'étude par RMN des dérivés méthylés du benzène dissous dans une phase nématique s'est limitée jusqu'ici à des dérivés du toluène [(¹), (²)]. Nous avons entrepris l'analyse des spectres de composés de la famille du paraxylène et nous présentons dans cette Note le spectre du tétrachloro-*p*-xylène.

Celui-ci a été préparé à partir du 2,5-dichloro-*p*-xylène (Aldrich, puriss) selon une méthode exposée dans la littérature (³). Le solvant nématique utilisé est l'anisole para-azométhyne-phényl-N-butyle de formule



décrit par Kelker (⁴). Le tétrachloro-*p*-xylène est peu soluble dans ce composé nématique. L'échantillon étudié contenant 3 % molaire de tétrachloro-*p*-xylène, a été dégazé puis scellé. Du fait de la faible concentration de ce dernier, nous avons dû opérer à 80°C pour obtenir un mélange nématique. Les spectres RMN ont été enregistrés à 60 MHz à l'aide d'un appareil « JEOL » C 60 HL.

Comme chaque proton a même déplacement chimique, le spectre obtenu est symétrique. Il se compose d'une partie centrale constituée de raies fines et de deux massifs éloignés, symétriques par rapport à celle-ci. La figure ci-dessous donne le spectre expérimental ainsi que le spectre calculé. Un seul des deux massifs extrêmes a été représenté.

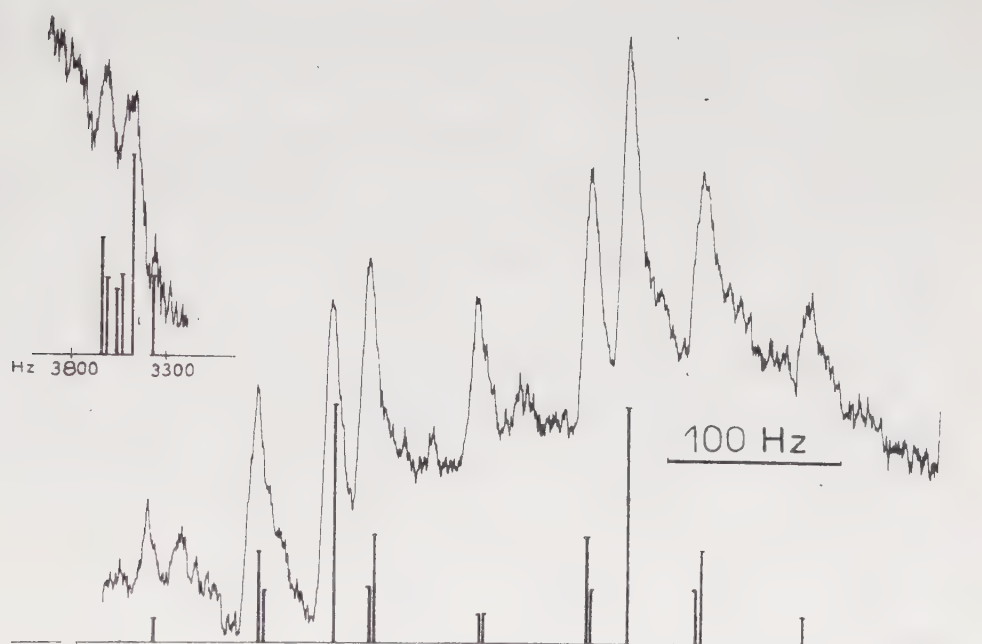
Les apparentes dissymétries et les défauts de ligne de base sont dus à des bandes d'absorption très larges correspondant au spectre du solvant nématique. En outre, quelques raies peu intenses, provenant d'impuretés, apparaissent dans le spectre.

Ce spectre correspond à un cas $A_3A'_3$. Nous l'avons analysé à l'aide de deux programmes dont le premier permet de calculer des spectres théoriques en procédant automatiquement aux factorisations de l'hamiltonien provenant d'une éventuelle équivalence magnétique; le second programme,

(2)

qui permet de calculer les paramètres régissant le spectre à partir des fréquences des raies, est du type itératif et fondé sur une méthode précédemment publiée ⁽³⁾. Ces programmes permettent de traiter au plus 6 spins non équivalents sur un ordinateur IBM 1800-16 K.

Nous avons supposé que le couplage scalaire entre les deux groupements méthyles valait 0,6 Hz ⁽⁴⁾. Moyennant cette hypothèse, le spectre ne dépend plus que de deux paramètres : le couplage direct à l'intérieur du



groupement méthyle $D(\text{CH}_3)$ et le couplage direct entre les deux méthyles, $D(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$. L'analyse du spectre nous conduit aux valeurs suivantes :

$$D(\text{CH}_3) = +1184,1 \pm 3 \text{ Hz}, \quad D(\text{CH}_3, \text{CH}_3) = -40,73 \pm 0,1 \text{ Hz}.$$

Nous avons choisi le signe de $D(\text{CH}_3)$ en supposant que le cycle s'oriente parallèlement au solvant. L'écart moyen entre le spectre recalculé et le spectre théorique est de 3 Hz pour l'ensemble des raies et de 1,3 Hz pour la partie centrale du spectre. Un changement de signe du couplage scalaire entre les deux méthyles entraîne une augmentation de cet écart moyen.

Si on admet une rotation libre pour les deux groupements méthyle, le rapport des deux couplages directs peut être relié à la géométrie de la molécule par l'intégrale ⁽⁷⁾ :

$$\frac{D(\text{CH}_3, \text{CH}_3)}{D(\text{CH}_3)} = -\frac{3\sqrt{3}}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{x^2 - 1 + \cos\theta}{(x^2 + 2 - 2\cos\theta)^2} d\theta.$$

(3)

x est égal à z/r , z étant la distance entre les plans contenant les hydrogènes des méthyles et r est le rayon du cercle sur lequel sont situés ces derniers. Ce calcul nous a conduits au résultat suivant :

$$\frac{z}{r} = 6,41 \pm 0,04.$$

Nous avons alors cherché à calculer la distance entre le carbone du méthyle et le carbone du cycle portant ce méthyle, en faisant les hypothèses suivantes : $r = 1,02 \text{ \AA}$, l'angle HCH du méthyle est égal à $109^{\circ}28'$, le cycle est hexagonal et chaque côté a pour longueur $1,40 \text{ \AA}$. On obtient alors, pour la distance C—C, $1,51 \text{ \AA}$, ce qui est en bon accord avec des mesures effectuées par diffraction électronique ⁽⁸⁾. Enfin, en supposant $r = 1,02 \text{ \AA}$, le paramètre d'orientation relatif à l'axe de symétrie des méthyles vaut $+ 0,109$.

Les résultats obtenus ici sont fondés sur l'hypothèse d'une libre rotation des groupements méthyles. L'analyse des spectres du 2.5-dichloro-*p*-xylène et du paraxylène, qui apportera davantage d'informations permettra d'éprouver la validité de cette hypothèse. Cette étude est en cours.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) G. ENGLERT et A. SAUPE, *Z. Naturforsch.*, 20 a, 1965, p. 1401.

(2) (a) P. DIEHL, C. L. KHETRAPAL, W. NIEDERBERGER et P. PARTINGTON, *J. Magn. Res.*, 2, 1971, p. 181; (b) P. DIEHL, H. P. KELLERHALS et W. NIEDERBERGER, *Ibid.*, 3, 1970, p. 251.

(3) (a) P. G. HARVEY, F. SMITH, M. STACEY et J. C. TATLOW, *J. Appl. Chem.*, 4, 1954, p. 325; (b) B. GETHING, C. R. PATRICK et J. C. TATLOW, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1574.

(4) H. KELKER et B. SCHEURLE, *J. Phys.*, 30, C 4, 1969, p. 104.

(5) D. CANET et P. GRANGER, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1228.

(6) C. J. Mc DONALD et W. F. REYNOLDS, *Canad. J. Chem.*, 48, 1970, p. 1002.

(7) G. ENGLERT, A. SAUPE et J. P. WEBER, *Z. Naturforsch.*, 23 a, 1968, p. 152.

(8) P. J. F. JONES, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 1036.

(Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Nancy I,
Équipe de Recherches associé au
C. N. R. S. n° 22,
Interactions moléculaires,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

The Proton Magnetic Resonance of 2,5-Dichloro-*p*-Xylene Dissolved in a Nematic Phase

D. CANET*

*Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Nancy I,
Case Officielle No. 72, 54-Nancy 01, France*

AND

R. PRICE

Bruker Physik A.G., 7501 Forchheim, Germany

Received March 6, 1972

The proton magnetic resonance spectrum of 2,5-dichloro-*p*-xylene oriented in a nematic phase was recorded using the Fourier transform technique. Complete analysis of the spectrum was possible using subspectral decomposition. Furthermore, a simple iterative method convenient for larger multispin systems is proposed.

The analysis of *p*-xylene derivatives partially oriented in a nematic phase (1) is continued with a study of 2,5-dichloro-*p*-xylene. Furthermore, a simple and rapid iterative method using approximate partial derivatives is proposed.

EXPERIMENTAL DETAILS

Commercially available 2,5-dichloro-*p*-xylene (here denoted DCPX) from Aldrich Chemicals, was dissolved to an extent of ca 12% in the nematic phase "Merck IV Licristal" (*p*-*n*-butyl-*p*'-methoxyazoxybenzene). The spectrum was recorded at

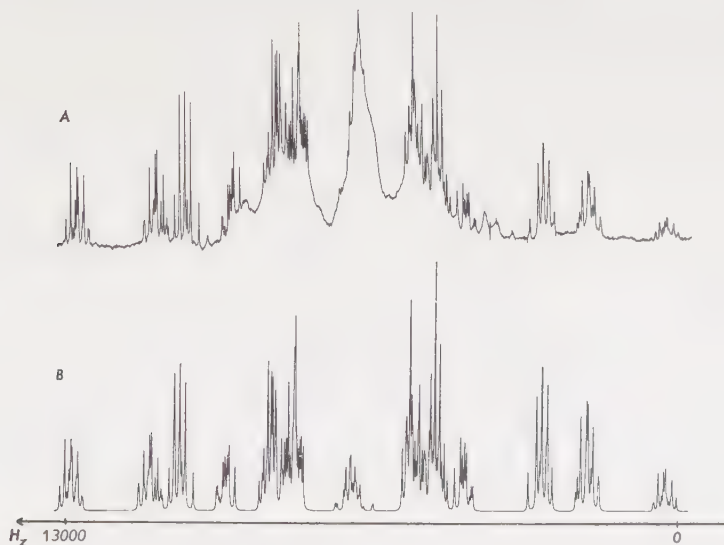


FIG. 1. The proton magnetic resonance spectrum of 2,5-dichloro-*p*-xylene oriented in a nematic phase at 30°C. A, experimental spectrum; B, calculated spectrum.

* Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 22.

ambient temperature (30°C) using a Bruker HFX-90 spectrometer operating in the Fourier transform mode using a Nicolet 1085 computer. A pulse length of 3 μ sec, a dwell time per address of 30 μ sec, a total storage for the interferogram of 16K addresses and an accumulation of 64 scans were used. A delay of 240 μ sec was inserted between the end of the pulse and the beginning of the measurement of the free induction decay to attenuate the large background hump which is otherwise obtained from the nematic solvent. This background does not, however, disappear entirely (Fig. 1).

SPECTRUM ANALYSIS

In order to get refined NMR parameters, methods of the LAOCOON type (2) use a set of equations which is generally overdetermined. For each assigned line, the following expression is written:

$$\sum_i \frac{\partial \nu}{\partial p_i} \delta p_i = \nu_{\text{exptl}} - \nu_{\text{calcd}} \quad [1]$$

Where $\partial \nu / \partial p_i$ is the partial derivative of the frequency with respect to the i -th parameter, δp_i the correction to be applied to this parameter, ν_{exptl} the experimentally determined frequency, ν_{calcd} is the calculated frequency. The partial derivatives are computed using eigenvectors and the derivatives of the Hamiltonian elements (2). This implies the storage of eigenvectors and matrix operations. A method related to earlier work (3) involving rather simpler calculations is proposed here.

The transition frequency corresponds to the difference between two energy levels:

$$h\nu = E_k - E_l \quad [2]$$

Usually, the eigenvalue E_k is close in value to the diagonal element D_k , which is a linear combination of the NMR parameters:

$$D_k = \sum_i d_k^i p_i \quad [3]$$

Consequently, an approximation of the partial derivative is given by

$$(\partial \nu / \partial p_i)' = d_k^i - d_l^i \quad [4]$$

The only condition for reaching convergence is that $(\partial \nu / \partial p_i)'$ has the same sign as $(\partial \nu / \partial p_i)$.

For each energy level computed with trial parameters, the closest diagonal element must be located and the approximate partial derivative of each of the assigned lines computed according to Eq. [4]. The iteration can be performed using the classical "least squares" method. A program including further factorisation allowed by full magnetic equivalence (4) has been written. In this program, probable errors are computed classically. An estimate of maximum errors Δp_i is obtained from the following formula:

$$\Delta p_i = \sum_r |C_{ir}^{-1}| \Delta \nu_r \quad [5]$$

where $\Delta \nu_r$ is the error in line position, C is a square matrix equal to $\tilde{A}A$, and A is the matrix of partial derivatives.

The present case, DCPX, is an $A_3A_3'BB'$ system. In applying the concepts of magnetic

TABLE 1

Parameter	Value (Hz)	Probable error (Hz)	Maximum error (Hz)
$\nu(H_1)-\nu(CH_3)$	353.05	0.74	5.6
$D(CH_3)$	1518.37	0.15	0.5
$D(CH_3, CH_3)$	-53.10	0.17	1.4
$D(CH_3, H_1)$	-809.30	0.19	1.0
$D(CH_3, H_2)$	-62.02	0.19	1.0
$D(H_1, H_2)$	-0.49	0.46	3.7
$J(CH_3, CH_3)^a$	0.6		
$J(CH_3, H_1)^a$	-0.7		
$J(CH_3, H_2)^a$	0.4		
$J(H_1, H_2)^a$	0.3		

^a Assumed (5).

equivalence, it is easy to show that the spectrum will contain an AA'BB' subspectrum, which will depend on all parameters except the direct coupling inside the methyl group, denoted $D(CH_3)$. Using rough parameters, it is possible to locate the ten lines belonging to this subspectrum. Of course, the analysis of the AA'BB' subspectrum is much easier than that of the whole spectrum. With parameters extracted from this subspectrum and a trial value for $D(CH_3)$, it was then a simple matter to assign a large number of

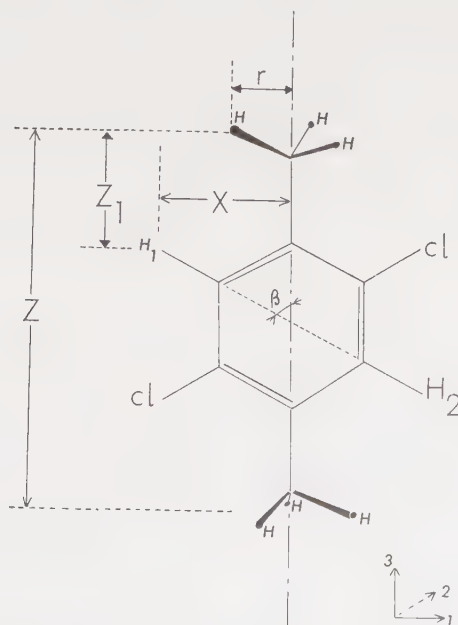


FIG. 2. Diagram showing definition of the coordinate system, angles, and distances used in the calculation for 2,5-dichloro-*p*-xylene.

lines in the whole spectrum and to refine the parameters iteratively according to the method described above. Iterations were performed on 113 lines and a final rms deviation of 2.9 Hz was achieved. The parameters with their probable and maximum errors in hertz are listed in Table 1.

GEOMETRICAL INFORMATION

The symmetry of the molecule DCPX is such that only three distinct orientation parameters are necessary: S_{11} , S_{33} and S_{13} (6). It has been assumed that the ring orients itself preferentially parallel to the optical axis of the liquid crystal. This enables the sign of $D(\text{CH}_3)$ to be fixed; the other signs are then determined relative to it.

In order to determine the molecular geometry the rotation of the two methyl groups must be considered (7, 8). However, the ratio Z/r (see Fig. 2), derived from $D(\text{CH}_3)/D(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$ is insensitive within experimental error to internal rotation. Furthermore, for DCPX, $Z/r = 6.37 \pm 0.01$ while for 2,3,5,6-tetrachloroparaxylylene we had found, assuming free rotation of the methyls, $Z/r = 6.41 \pm 0.04$ (1). In order to obtain other geometrical information, several assumptions must be made. A series of attempts was made to determine Z_1 (see Fig. 2) assuming different values for r and X , S_{33} being obtained from $D(\text{CH}_3)$. Furthermore, several different models for internal rotation were considered: free rotation, three stable rotamers with a hydrogen atom staggered with respect to a chlorine atom and a V_3 barrier with minima corresponding to these stable rotamers. In the last case, the position of a hydrogen atom of the methyl group was weighted by the term

$$\exp \left[\frac{-V_3 (1 - \cos 3\theta)}{2kT} \right].$$

A continuum of solutions is obtained for the parameters to be determined, i.e., Z_1 , S_{11} and S_{13} . The two orientation parameters are more affected by the hypothesis than Z_1 . The angle β , between the 3 axis and the segment joining H_1 and H_2 , is in fact relatively insensitive to the different assumptions and falls within the range $\beta = 54^\circ \pm 2^\circ$.

As an example, the orientation parameters, obtained for $r = 1.03 \text{ \AA}$, $X = 2.148 \text{ \AA}$ and assuming free rotation of the methyl groups, are quoted:

$$S_{11} = 0.0384 \quad S_{33} = 0.1435 \quad S_{13} = 0.0662.$$

CONCLUSION

The iterative method described above has proved useful in the analysis of multispin systems as it does not require a prohibitively large computer memory and also permits rapid iteration. The method is also reasonably sure as the overdetermination of such systems ensures convergence. The value obtained for the angle β would tend to indicate a distortion of the benzene ring, which could be due to the existence of mesomeric forms. A modification of the methyl geometry which would result from a steric repulsion between the chlorine atom and the methyl group should not increase the indicated error, as this comes mainly from uncertainties about the fixed quantities (i.e., X and r). However, no account has been taken of vibrational effects, which may be partially responsible for this result. Also solvent-solute interactions could play a role in this distortion.

The ratio Z/r appears to be constant irrespective of the ring substituents. A study of *p*-xylene should enable this conclusion to be confirmed.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank Professor J. Barriol for stimulating discussions and Dr. D. Rinaldi for his advice regarding programming.

REFERENCES

1. D. CANET AND P. GRANGER, *Compt. Rend. C* **272**, 1345 (1971).
2. S. CASTELLANO AND A. A. BOTHNER-BY, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).
3. D. CANET AND P. GRANGER, *J. Chim. Phys.* **66**, 1288 (1969).
4. C. M. WOODMAN, *Mol. Phys.* **13**, 365 (1967).
5. C. J. McDONALD AND W. F. REYNOLDS, *Canad. J. Chem.* **48**, 1002 (1970).
6. A. SAUPE, *Z. Naturforsch. A* **19**, 161 (1964).
7. P. DIEHL, H. P. KELLERHALS, AND W. NIEDERBERGER, *J. Magn. Resonance* **3**, 230 (1970).
8. P. DIEHL, P. M. HENRICH, AND W. NIEDERBERGER, *Mol. Phys.* **20**, 139 (1971).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre RMN de la 2.5-diméthylpyrazine partiellement orientée dans un solvant nématique. Note (*) de M. DANIEL CANET, présentée par M. Georges Champetier.*

Le spectre protonique de la 2.5-diméthylpyrazine dissoute dans une phase nématique a été analysé. Le rapport de la distance entre les deux méthyles au rayon du cercle sur lequel sont situés les protons de ces derniers a été déterminé avec précision. Des indications sur la déformation du cycle sont obtenues moyennant certaines hypothèses.

Après l'étude du tétrachloro-*p*-xylène ⁽¹⁾, du 2.5-dichloro-*p*-xylène ⁽²⁾, le présent travail est consacré à la 2.5-diméthylpyrazine (DMP) afin de déterminer l'influence des deux atomes d'azote sur la géométrie de la molécule. La DMP a été synthétisée au laboratoire ⁽³⁾ et dissoute dans la proportion de 24,5 % mol. dans l'anisole-para-azométhyne phényl-N-butyle. Le spectre a été enregistré à 90 MHz à l'aide d'un spectromètre « Bruker » HFX 90 par transformée de Fourier ⁽⁴⁾. Il s'étale sur 12 000 Hz, la largeur de raie varie entre 20 et 30 Hz, l'azote étant vraisemblablement responsable de cette mauvaise résolution. 76 raies convenablement résolues nous ont permis d'analyser le spectre selon une méthode précédemment publiée ⁽²⁾. Celles-ci sont mesurées à environ 3 Hz près et, après convergence, nous avons atteint un écart type de 2,7 Hz. Les paramètres RMN ainsi obtenus sont rapportés en Hz dans le tableau I.

TABLEAU I

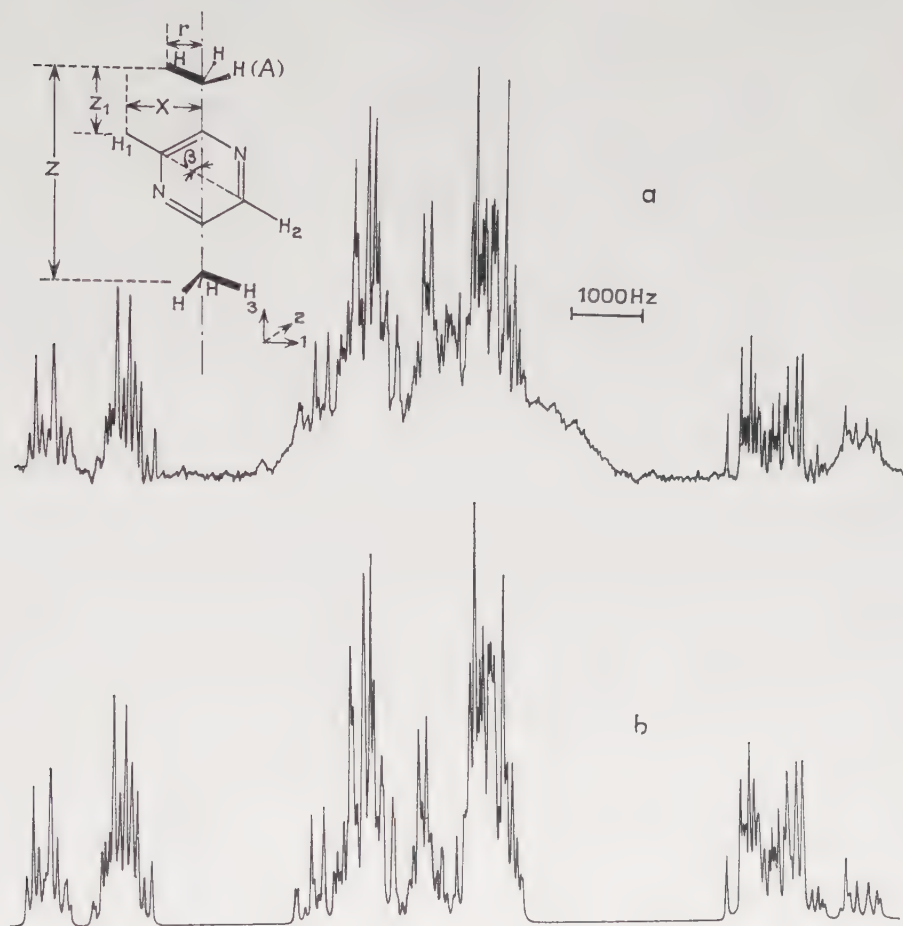
$\nu(\text{H}) - \nu(\text{CH}_3)$	$\text{D}(\text{CH}_3)$	$\text{D}(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$	$\text{D}(\text{CH}_{3\text{A}}, \text{H}_1)$	$\text{D}(\text{CH}_{3\text{A}}, \text{H}_2)$	$\text{D}(\text{H}_1, \text{H}_2)$
473,6	1700,3	-64,1	-445,6	-106,5	18,4
$\pm 0,8$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Au cours des calculs, les couplages scalaires ont été fixés aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} J(\text{CH}_3, \text{CH}_3) &= 0,6 \text{ Hz}; & J(\text{CH}_{3\text{A}}, \text{H}_1) &= -0,7 \text{ Hz}; \\ J(\text{CH}_{3\text{A}}, \text{H}_2) &= 0,4 \text{ Hz}; & J(\text{H}_1, \text{H}_2) &= 0,6 \text{ Hz}. \end{aligned}$$

La quantité Z/r (voir figure) peut être calculée aisément dans l'hypothèse d'une colinéarité des axes de symétrie des deux méthyles; ce calcul utilise les deux couplages directs $\text{D}(\text{CH}_3)$ et $\text{D}(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$ ⁽⁵⁾ et n'est pratiquement pas affecté par la rotation interne. Nous avons trouvé $Z/r = 6,199 \pm 0,007$. Cette même quantité pour le tétrachloro-*p*-xylène

valait respectivement $6,41 \pm 0,04$ et $6,37 \pm 0,01$ [(¹), (²)]. On constate donc une modification notable de la géométrie par rapport à ces deux dérivés du paraxylène.



(a) Spectre expérimental (64 accumulations).
(b) Spectre théorique.

Pour atteindre d'autres grandeurs géométriques, il est nécessaire de formuler plusieurs hypothèses. Nous avons tenté de déterminer l'angle β (voir figure). Pour cela, les deux distances r et x doivent être fixées et nous devons adopter un modèle pour la rotation des deux méthyles.

Les calculs ont été effectués avec r égal à 1,00, 1,03 et 1,06 Å, et différentes valeurs de x comprises entre 2,140 et 2,155 Å. Dans chaque cas, trois modèles ont été envisagés pour la rotation interne : rotation libre, un potentiel en V_n avec des minima correspondant à la position des méthyles sur la figure et enfin trois formes correspondant à ces minimums et en supposant un passage rapide de l'une à l'autre. Le calcul de β est peu sensible à la valeur de x ; les résultats sont regroupés dans le tableau II.

TABLEAU II

r (Å)		β
1,00.....	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ formes} \\ V_3 = 1 \text{ kcal/mole} \\ \text{rotation libre} \end{array} \right.$	66° Pas de solution » »
1,03.....	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ formes} \\ V_3 = 1 \text{ kcal/mole} \\ \text{rotation libre} \end{array} \right.$	62° 63 65
1,06.....	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ formes} \\ V_3 = 1 \text{ kcal/mole} \\ \text{rotation libre} \end{array} \right.$	59 60 61

A titre indicatif, nous avons calculé les paramètres d'orientation pour $r = 1,03 \text{ Å}$, $x = 2,148 \text{ Å}$ et dans l'hypothèse d'une rotation libre : $S_1 = -0,0278$; $S_3 = 0,1607$; $S_{13} = 0,0306$. D'après le tableau II, il est vraisemblable que β est supérieur à 60° . Ce résultat est en accord avec la légère déformation observée dans le cas de la pyrazine ⁽⁶⁾.

(*) Séance du 3 janvier 1973.

⁽¹⁾ D. CANET et P. GRANGER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1345.

⁽²⁾ D. CANET et R. PRICE, *J. Magn. Resonance*, 9, 1973, p. 35.

⁽³⁾ M. J. Goulon et M^{lle} M. M. Claudon nous ont fourni un échantillon de 2.5-diméthylpyrazine.

⁽⁴⁾ M. R. Price (Bruker Physik Karlsruhe) a enregistré ce spectre.

⁽⁵⁾ G. ENGLERT, A. SAUPE et J.-P. WEBER, *Z. Naturforsch.*, 23 a, 1968, p. 152.

⁽⁶⁾ P. DIEHL et C. R. KHETRAPAL, *Mol. Phys.*, 14, 1968, p. 327.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Nancy I,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
Case officielle n° 140,
54037 Nancy-Cedex.

4.4. STRUCTURES du para-XYLENE et du MESITYLENE.

L'interprétation des spectres de ces deux composés présente de sérieuses difficultés. Celui du para-xylène (10 spins traités en A_3B_3CDEF) est très étalé (16 Kilo-hertz) ; sa structure est telle que plusieurs jeux de paramètres approchés sont envisageables *a priori*. Leurs éliminations successives ne peuvent être décidées qu'après avoir tenté d'améliorer ces solutions, travail d'autant plus long que plusieurs d'entre elles conduisent à un accord très acceptable avec presque tout le spectre expérimental.

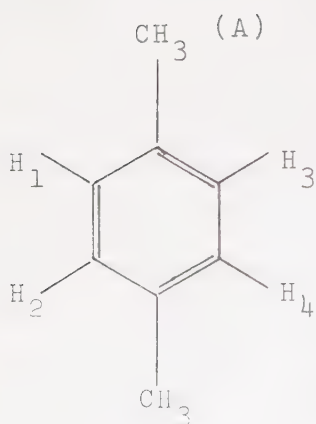
Le choix des paramètres initiaux s'avère beaucoup moins délicat dans le cas du mésitylène (12 spins traités en $A_3B_3C_3DEF$). Le spectre, en effet, ne s'étale que sur 5 Kiloherztz. Cependant, la pléthore de transitions qui le constituent fait qu'il apparaît sous forme d'un continuum. Fort heureusement, un certain nombre de pics intenses émerge, comme le prévoyait la prise en considération de l'équivalence magnétique. Celles-ci nous ont en fait permis d'interpréter le spectre, bien qu'elles proviennent, la plupart du temps, de la superposition de plusieurs raies. Le véritable problème consiste alors à identifier convenablement ces raies en tenant compte de leur recouvrement éventuel.

Nous avons enregistré ces spectres en balayage de fréquence , à l'aide d'un appareil BRUKER HX 90, selon la procédure exposée dans le premier paragraphe de ce Chapitre. Les enregistrements ont été effectués à 30°C, le nématique utilisé étant le "Merck IV Licristal", et la concentration des solutés étant de l'ordre de 20 % molaire. La largeur de raie, dans le cas du para-xylène, est de l'ordre de 20 Hertz ; le mésitylène présente une meilleure résolution (15 Hertz de largeur de raie).

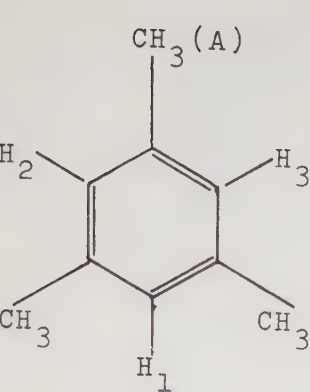
L'analyse du spectre du para-xylène a été effectuée en sélectionnant 133 transitions et, après convergence, nous avons abouti à un écart-type de 2,7 Hertz, ce qui est satisfaisant eu égard à la largeur de raie et au temps d'enregistrement. Pour le mésitylène, nous avons retenu 75 raies intenses qui nous ont permis d'atteindre un écart-type de 3 Hertz. Dans les deux cas, nous avons volontairement renoncé aux quelques raies appartenant au premier sous-spectre ; celui-ci comportant des sous-matrices d'ordre élevé, nous avons ainsi considérablement allégé les calculs.

Les figures ci-après représentent les spectres expérimentaux et théoriques de ces deux composés. L'accord est généralement bon ; les dissemblances qui apparaissent concernent les intensités. Le spectre du nématique lui-même en est vraisemblablement responsable : en plus de bandes d'absorption très large celui-ci présente une structure relativement fine dont l'intensité devient ici comparable à celle des raies du soluté.

Nous avons rassemblé, dans les tableaux ci-dessous, les paramètres RMN (exprimés en Hertz) du para-xylène et du mésitylène partiellement orientés. Notons que, lors des calculs itératifs, nous avons fixé les couplages scalaires à leur valeur en milieu isotrope ⁽⁵⁾.



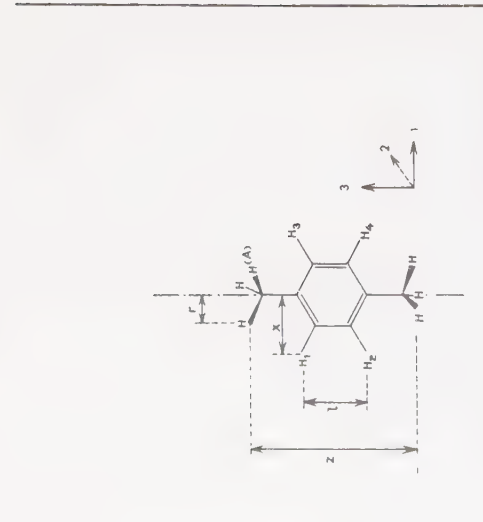
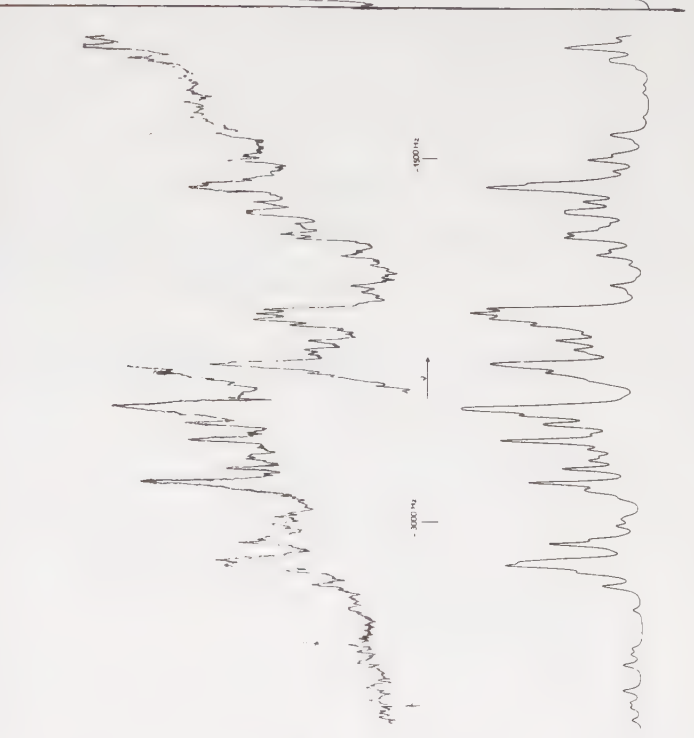
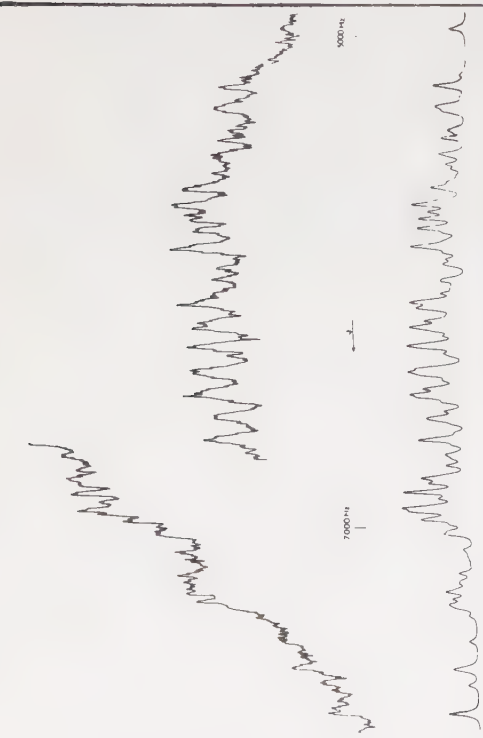
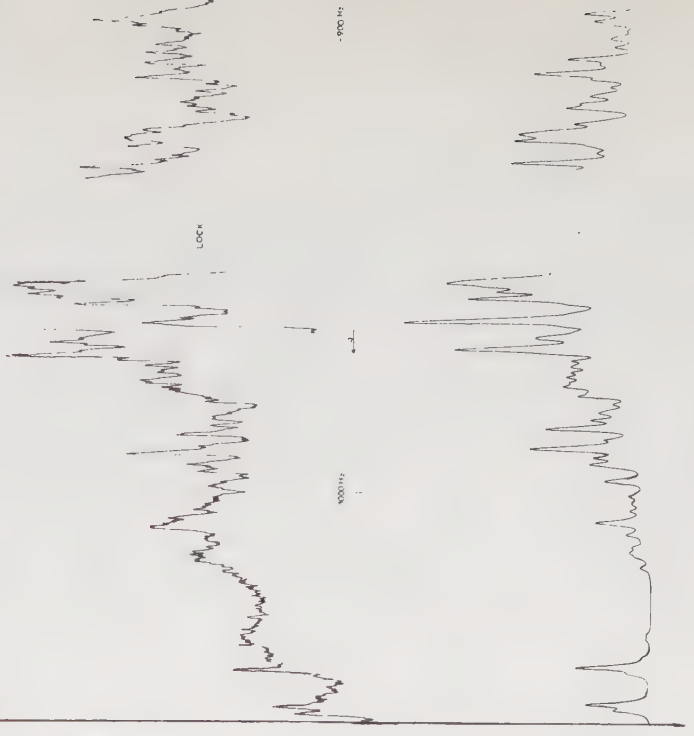
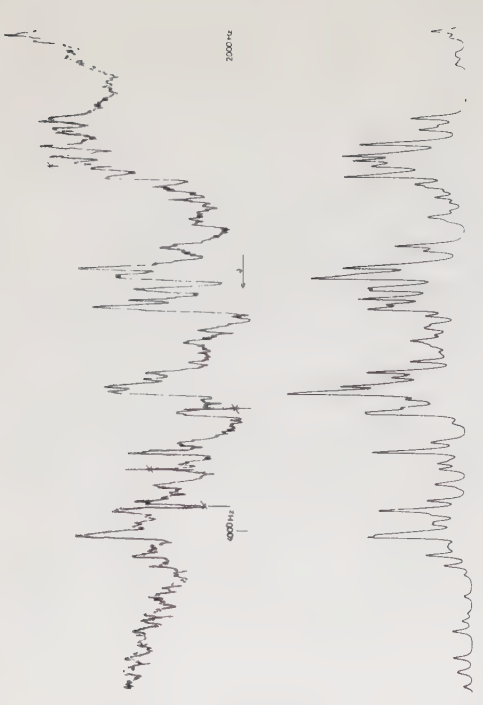
$\nu(\text{H}) - \nu(\text{CH}_3)$						
395,0 $\pm 1,0$						
$D(\text{CH}_3)$	$D(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$	$D(\text{CH}_3\text{A}, \text{H}_1)$	$D(\text{CH}_3\text{A}, \text{H}_2)$			
2102,7 $\pm 0,4$	-71,8 $\pm 0,4$	-401,8 $\pm 0,3$	-140,5 $\pm 0,3$			
D_{12}	D_{13}	D_{14}				
-1623,2 $\pm 0,5$	86,5 $\pm 0,5$	-8,0 $\pm 0,5$				
$J(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$	$J(\text{CH}_3\text{A}, \text{H}_1)$	$J(\text{CH}_3\text{A}, \text{H}_2)$	J_{12}	J_{13}	J_{14}	
0,6	0,7	0,4	8,0	2,0	0,5	

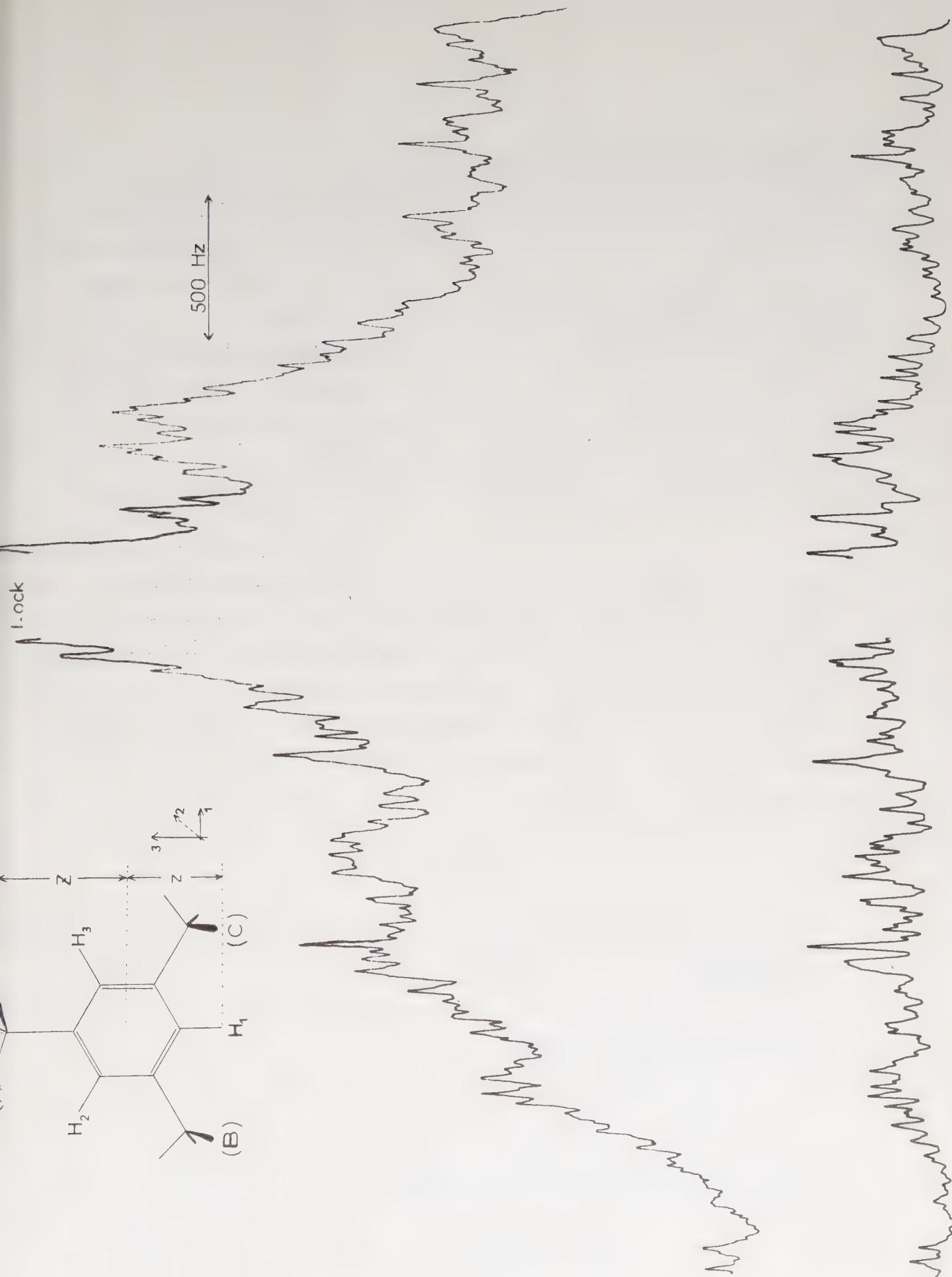
	$\nu(\text{H}) - \nu(\text{CH}_3)$				
	406,1 $\pm 1,2$				
	$D(\text{CH}_3)$	$D(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$	$D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_1)$	$D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_2)$	D_{12}
	565,0 $\pm 0,3$	-31,5 $\pm 0,3$	-30,1 $\pm 0,4$	- 213,9 $\pm 0,1$	-81,25 $\pm 0,6$
	$J(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$	$J(\text{CH}_{3A}, \text{H}_1)$	$J(\text{CH}_{3A}, \text{H}_2)$	J_{12}	
	-0,2	-0,6	-0,8	2,0	

p. 98 : Spectre du para-xylène (Les fréquences indiquées sont mesurées par rapport au cyclohexane contenu dans un capillaire fin)

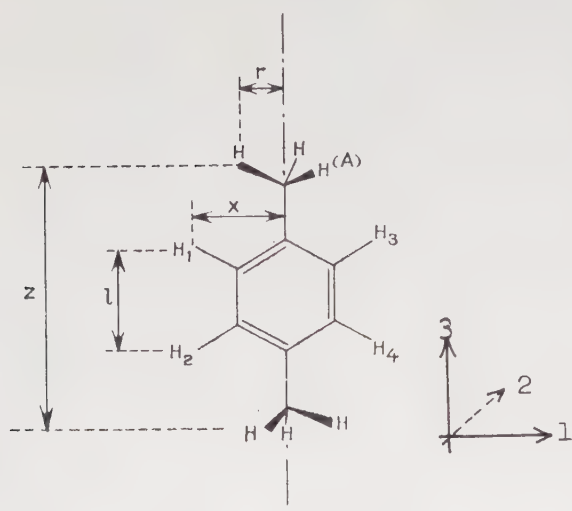
p. 99 : Spectre du mésitylène

Les tracés supérieurs représentent le spectre expérimental.





géométrie du para-Xylène.



Grâce à la symétrie de la molécule, nous n'aurons que deux coefficients d'orientation à prendre en compte : S_{11} et S_{33} .

Cette même symétrie nous fixe la forme du potentiel gouvernant la rotation de chaque méthyle :

$$V(\alpha) = \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\alpha)$$

α étant l'angle permettant de repérer la position d'un des atomes d'hydrogène du méthyle (voir plus haut). L'origine angulaire devra être choisie dans le plan du cycle ou selon une direction perpendiculaire à ce plan, les deux hypothèses pouvant être raisonnablement envisagées. Nous supposons en outre que les rotations des deux méthyles sont indépendantes ; enfin, comme précédemment, nous définirons Z par la formule suivante :

$$Z = \int_0^{2\pi} e^{-V(\alpha)/kT} d\alpha$$

Nous allons maintenant établir les expressions théoriques des couplages directs qui, en retour, nous permettront d'accéder à la géométrie de la molécule. Les couplages à l'intérieur du cycle sont indépendants des mouvements internes et ils ne posent aucun problème particulier :

$$\begin{aligned} D_{12} &= K S_{33} / l^3 \\ D_{13} &= K S_{11} / 8x^3 \\ D_{14} &= K (S_{11} \cdot 4x^2 + S_{33} l^2) / (l^2 + 4x^2)^{5/2} \end{aligned}$$

Pour les autres couplages, nous devons tenir compte de la rotation interne des méthyles. Nous désignerons par a,b,c les 3 protons d'un méthyle et par a',b',c' ceux de l'autre méthyle.

Considérons tout d'abord le couplage à l'intérieur d'un groupement méthyle :

$$D(\text{CH}_3) = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \langle D(\text{CH}_3) \rangle_{\alpha} e^{-V(\alpha)/kT} d\alpha$$

$\langle D(\text{CH}_3) \rangle_{\alpha}$ est égal au couplage moyen entre a,b,c pour une valeur donnée de α :

$$\langle D(\text{CH}_3) \rangle_{\alpha} = \frac{1}{3} (D_{ab} + D_{ac} + D_{bc})_{\alpha} = \frac{K}{6\sqrt{3} r^3} (S_{11} + S_{22})$$

qui est indépendant de α . Dès lors, nous pouvons écrire :

$$D(\text{CH}_3) = -K \frac{S_{33}}{6\sqrt{3} r^3}$$

Pour mener à bien le calcul du couplage entre les deux méthyles $D(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$, nous devons faire intervenir un angle β qui définira la rotation du second méthyle :

$$D(\text{CH}_3, \text{CH}_3) = \frac{1}{2^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-V(\alpha)/kT} e^{-V(\beta)/kT} \langle D(\text{CH}_3, \text{CH}_3) \rangle_{\alpha, \beta} d\alpha d\beta$$

$\langle D(\text{CH}_3, \text{CH}_3) \rangle_{\alpha, \beta}$ doit être évalué à l'aide des coordonnées des 6 protons des deux méthyles pour deux angles α et β donnés ; il vient :

$$\langle D(\text{CH}_3, \text{CH}_3) \rangle_{\alpha, \beta} = \frac{1}{9} (D_{aa'} + D_{ab'} + D_{ac'} + D_{ba'} + D_{bb'} + D_{bc'} + D_{ca'} + D_{cb'} + D_{cc'})$$

Or, chacun de ces 9 couplages se déduit d'un autre en faisant

varier α ou (et) β de $2\pi/3$ ou de $4\pi/3$.

Comme $V(\alpha) \equiv V(\alpha + 2\pi/3) \equiv V(\alpha + 4\pi/3)$ et que la même relation s'applique à $V(\beta)$, on s'aperçoit aisément que :

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-[V(\alpha)+V(\beta)]/kT} D_{aa'} d\alpha d\beta &= \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-[V(\alpha)+V(\beta)]/kT} D_{ab'} d\alpha d\beta = \\ &\dots = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-[V(\alpha)+V(\beta)]/kT} D_{cc'} d\alpha d\beta \end{aligned}$$

Par conséquent, il nous suffit de calculer $D_{aa'}$ et nous obtenons finalement :

$$D(\text{CH}_3, \text{CH}_3) = K \frac{S_{33}}{Z^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-[V(\alpha)+V(\beta)]/kT} \frac{z^2 - 2r^2 \sin^2 \frac{\alpha-\beta}{2}}{[z^2 + 4r^2 \sin^2 \frac{\alpha-\beta}{2}]^{5/2}} d\alpha d\beta$$

Un raisonnement analogue peut être appliqué aux autres couplages et on parvient sans difficulté à la relation suivante :

$$\begin{aligned} D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_1) &= \frac{K}{Z} \int_0^{2\pi} e^{-V(\alpha)/kT} \\ &\times \frac{S_{11} [r^2 \cos^2 \alpha + x^2 - 2rx \cos \alpha] + S_{33} \left[\left(\frac{z-\ell}{2} \right)^2 - r^2 \sin^2 \alpha \right]}{[r^2 + x^2 + \left(\frac{z-\ell}{2} \right)^2 - 2rx \cos \alpha]^{5/2}} d\alpha \end{aligned}$$

$D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_2)$ se déduit simplement de l'expression précédente en substituant $\frac{z+\ell}{2}$ à $\frac{z-\ell}{2}$.

Nous disposons donc de 7 couplages expérimentaux et de leurs expressions théoriques. Nous nous fixons la valeur de r ; nous avons alors à ajuster cinq inconnues : x, ℓ, z, S_{11} et S_{33} . Le système est alors surdéterminé par deux équations qui, en principe, doivent nous permettre de déterminer, d'une part V_6 , d'autre part la position du minimum de potentiel. Nous avons en

recours à la procédure habituelle des moindres carrés, les calculs étant effectués pour différentes valeurs de V_6 et pour les deux valeurs possibles de l'origine angulaire. L'écart-type, traduisant l'accord entre couplages expérimentaux et recalculés, doit nous permettre de conclure. Notons que la procédure d'optimisation converge sans difficulté, les dérivées partielles ayant été calculées analytiquement.

Nous avons reporté, dans le tableau ci-dessous, le résultat de ces calculs effectués avec r égal à $1,03 \text{ \AA}$, valeur communément admise pour un groupement méthyle.

	$\ell (\text{\AA})$	$x (\text{\AA})$	$z (\text{\AA})$	S_{11}	S_{33}	<i>écart type</i>
(a)	2,451 $\pm 0,002$	2,127 $\pm 0,003$	6,58 $\pm 0,03$	- 0,0555 $\pm 0,0008$	0,1991 $\pm 0,0002$	0,53
(b)	2,451 $\pm 0,002$	2,120 $\pm 0,003$	6,585 $\pm 0,03$	- 0,0551 $\pm 0,0007$	0,1991 $\pm 0,0002$	0,50
(c)	2,451 $\pm 0,002$	2,123 $\pm 0,002$	6,60 $\pm 0,02$	- 0,0553 $\pm 0,0005$	0,1991 $\pm 0,0002$	0,32

- (a) $V_6 = 0$; rotation libre
- (b) $V_6 = 100$ calories/mole ; une liaison C-H du méthyle étant dans le plan du cycle
- (c) $V_6 = 300$ calories/mole ; un des protons du méthyle se trouvant dans un plan perpendiculaire au cycle.

(b) et (c) correspondent à l'écart-type le plus faible dans les deux hypothèses relatives à la position du minimum du potentiel. L'écart-type croît très rapidement pour des valeurs de V_6 plus élevées ; ainsi, pour $V_6 = 400$ calories/mole, il

vaut 0,77 dans la première hypothèse et 2,3 dans la seconde, son minimum étant beaucoup plus marqué dans ce dernier cas.

Dans le tableau suivant, nous comparons les couplages expérimentaux aux couplages recalculés à l'aide des paramètres issus de (b) et (c).

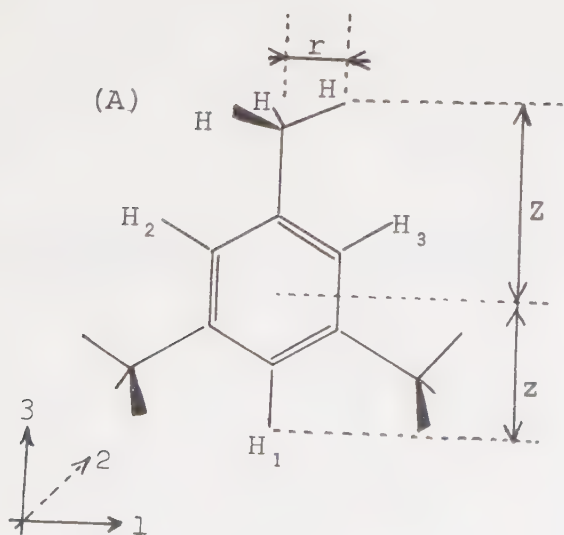
	Expérimental	Calculé (b)	Calculé (c)
$D(\text{CH}_3)$	$2102,7 \pm 0,2$	2102,7	2102,7
$D(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$	$-71,8 \pm 0,4$	-72,9	-72,4
$D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_1)$	$-401,8 \pm 0,3$	-401,8	-401,8
$D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_2)$	$-140,5 \pm 0,3$	-139,7	-140,0
D_{12}	$-1632,2 \pm 0,5$	-1632,2	-1632,2
D_{13}	$86,5 \pm 0,5$	86,8	86,7
D_{14}	$-8,0 \pm 0,5$	-8,7	-8,4

A l'examen de ces résultats, nous pouvons affirmer que la barrière de rotation du groupement méthyle est inférieure à 400 calories /mole, résultat corroboré par d'autres techniques ⁽⁶⁾. Il semble, en outre, que le minimum du potentiel de rotation soit tel qu'une liaison C-H se trouve dans un plan perpendiculaire au cycle.

Les paramètres purement géométriques (i.e. : x, ℓ, z) sont pratiquement indépendants de la rotation interne. Nous observons une légère contraction du cycle aromatique dans les deux directions puisque, dans le benzène, ℓ et x valent respectivement 2,48 Å et 2,15 Å. La valeur que nous avons choisie pour r est identique à celle déterminée par spectroscopie micro-ondes dans le toluène (⁷) ; nous retrouvons d'ailleurs, pour la distance entre le méthyle et le centre du cycle, un résultat en bon accord avec cette dernière étude. Remarquons par ailleurs que la contraction du cycle est compatible avec la structure du toluène déterminée par micro-ondes (⁷) et par RMN en solvant nématique (⁸).

Finalement, nous constatons que la quantité z/r est pratiquement constante pour le para-xylène et ses dérivés :
 $6,41 \pm 0,01$ (TCPX) ; $6,37 \pm 0,01$ (DCPX) et $6,40 \pm 0,03$ (para-xylène).

géométrie du mésitylène.



Le terme du potentiel gouvernant la rotation des méthyles est, ici encore, en V_6 . Nous avons négligé les termes qui traduisent la dépendance des rotations des 3 méthyles car, comme nous le verrons, les mouvements internes ont peu d'influence sur la valeur des couplages directs. Cette faible dépendance s'explique par un

degré d'orientation beaucoup moins important que dans le cas du para-xylène et il s'ensuit que les couplages directs sont moins grands en valeur absolue.

La symétrie moyenne de la molécule (D_{3h}) entraîne une simplification notoire de la matrice d'orientation qui, avec le système d'axes de la figure, est diagonale : $S_{11} = S_{33} = S$ et $S_{22} = -2S$. Nous avons établi les expressions théoriques des couplages directs en suivant une procédure analogue à celle décrite plus haut pour le para-xylène. Les seules grandeurs géométriques à prendre en compte sont r, z et Z et nous avons abouti aux relations suivantes :

$$D_{12} = \frac{KS}{3\sqrt{3} z^3}$$

$$D(CH_3) = - \frac{KS}{6\sqrt{3} r^3}$$

$$D(CH_3, CH_3) = \frac{KS}{Z^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-[V(\alpha)+V(\beta)]/kT} d\alpha d\beta$$

$$\times \frac{r^2(2-3\sin^2\alpha-3\sin^2\beta+\cos\alpha \cos\beta -4\sin\alpha \sin\beta)+ 3Z^2-\sqrt{3}rZ(\cos\alpha-\cos\beta)}{[r^2(2+ \cos\alpha \cos\beta -2\sin\alpha \sin\beta) + 3Z^2 + \sqrt{3}rZ(\cos\alpha -\cos\beta)]^{5/2}}$$

$$D(CH_{3A}, H_1) = KS \frac{(Z + z)^2 - r^2/2}{[r^2 + (Z + z)^2]^{5/2}}$$

$$D(CH_{3A}, H_2) = \frac{KS}{Z} \int_0^{2\pi} e^{-V(\alpha)/kT} \frac{r^2(1-3\sin^2\alpha)+z^2+Z^2+\sqrt{3}\cos\alpha rz-Zz}{[r^2+z^2+Z^2+\sqrt{3}\cos\alpha rz-zZ]^{5/2}} d\alpha$$

Nous avons à nouveau posé r égal à $1,03 \text{ \AA}$; les trois grandeurs Z, z et S sont alors déduites des cinq couplages expérimentaux. La surdétermination étant du même type que dans le cas du para-xylène, nous avons effectué des calculs similaires. Malheureusement, l'écart-type, ici, est peu sensible à V_6 et à la position de son minimum. Il passe de $0,6$ Hertz pour la rotation libre, à $0,7$ Hertz pour $V_6 = 500$ calories/mole. Par conséquent, on ne peut tirer de conclusions précises quant à la rotation interne. Il s'avère au demeurant que V_6 est vraisemblablement inférieur à 1000 calories/mole, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature (⁶a), (⁹). En revanche, la position des protons est obtenue avec une précision très convenable :

$$Z = 3,282 \pm 0,004 \text{ \AA} \quad z = 2,48 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad S = 0,0534 \pm 0,0001$$

Les couplages, recalculés à l'aide de ces valeurs, sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	Expérimental	Calculé
$D(\text{CH}_3)$	$565,0 \pm 0,3$	$565,0$
$D(\text{CH}_3, \text{CH}_3)$	$- 31,6 \pm 0,3$	$- 30,3$
$D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_1)$	$- 30,1 \pm 0,4$	$- 30,5$
$D(\text{CH}_{3A}, \text{H}_2)$	$-213,9 \pm 0,2$	$-214,0$
D_{12}	$- 81,25 \pm 0,6$	$- 81,1$

Cette détermination nous suggère une remarque intéressante : nous trouvons, pour la distance du méthyle au centre du cycle, une valeur analogue pour le toluène, le para-xylène et le mésitylène. Il semble donc que cette grandeur soit constante dans les dérivés méthylés du benzène.

REFERENCES.

- (¹) A.D. BUCKINGHAM, E.E. BURNELL et C.A. de LANGE
Mol.Phys., 15, 285 (1968)
- (²) J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE
"High resolution NMR spectroscopy"
Pergamon Press (1965)
- (³) T.C. FARRAR et E.D. BECKER
"Pulse and Fourier transform NMR"
Academic Press (1971)
- (⁴) E. HALOUI et D. CANET, à paraître
- (⁵) a. C.J. Mac DONALD et W.F. REYNOLDS
Canad. J.Chem., 48, 1002 (1970)
- b. D.J. BLEERS, S.S. DANYLUK et T. SCHAEFER
ibid., 46, 654 (1968)
- c. A.D. COHEN, N. SHEPPARD et J.J. TURNER
Proc.Chem.Soc., 118 (1958)
- d. R.A. HOFFMAN
Mol.Phys., 1, 326 (1958)
- (⁶) a. C.A. WULFF
J.Chem.Phys., 39, 1227 (1963)
- b. J.J. RUSH, T.I. TAYLOR et W.W. HAVENS Jr.
J.Chem.Phys., 37, 234 (1962)
- (⁷) H.D. RUDOLPH, communication personnelle
- (⁸) P. DIEHL, H.P. KELLERHALS et W. NIEDERBERGER
J.Magn.Resonance, 4, 352 (1971)
- (⁹) K.O. SIMPSON et E.T. BEYNON
J.Phys.Chem., 71, 2796 (1967)
-

CONCLUSION

Nous avons consacré ce travail à l'étude des spectres RMN en solvant nématique. Les difficultés expérimentales et d'interprétation font que cette méthode a été, jusqu'ici, relativement peu développée.

Nous nous sommes, quant à nous, attaché à l'analyse de spectres complexes considérés jusque là comme ininterprétables du fait de la multitude des raies qui les constituent. C'est ainsi que nous nous sommes intéressé au mésitylène (12 spins), au para-xylène (10 spins) et à certains de ses dérivés en vue de déterminer la géométrie de ces molécules qui n'était pas connue avec précision. En effet, ces composés, bien que très utilisés en chimie organique, n'ont pu faire l'objet d'études micro-ondes puisqu'ils sont apolaires. Cette absence de moment dipolaire est une conséquence de la symétrie qui est ici un facteur favorable étant donné qu'elle entraîne des dégénérescences et, partant, une simplification du spectre. Cependant, le nombre des transitions et la taille des matrices sont très élevés et les procédures habituelles d'interprétation se trouvent en défaut. Pour mener à bien l'analyse de tels spectres, nous avons mis au point des méthodes originales. Dans un premier temps, nous avons écrit un programme de calcul de spectres théoriques faisant intervenir le concept de l'équivalence magnétique et permettant l'identification des transitions expérimentales. En outre, nous avons réalisé, pour la première fois en solvant nématique, des expériences d'INDOR, technique de double résonance qui conduit à la vérification de l'attribution des raies et qui s'est avérée particulièrement appréciable pour les

spectres complexes étudiés ici. Les paramètres moléculaires sont ensuite déterminés par un processus itératif. Nous proposons une nouvelle méthode, fondée sur une approximation des dérivées partielles et qui, grâce à une réduction considérable du temps de calcul, nous a permis de mener à son terme l'interprétation des spectres étudiés.

Le résultat de l'analyse de ces spectres conduit alors à d'intéressantes déterminations géométriques. Nous avons établi l'invariance de la distance entre les deux groupements méthyles dans la famille du para-xylène. De plus, il nous a été possible d'accéder à la position de tous les protons du mésitylène et du para-xylène avec une précision de l'ordre du centième d'Angstroem

Enfin, le haut degré d'orientation du para-xylène est responsable de la valeur élevée des couplages directs dans ce composé, ceux-ci deviennent alors sensibles à la rotation des groupements méthyles et nous avons pu ainsi obtenir l'ordre de grandeur de la barrière de potentiel.

La RMN en solvant nématique est donc une technique bien adaptée à l'élucidation des structures même s'il s'agit, comme dans ce travail, de molécules possédant un nombre important de noyaux. Néanmoins, du fait de l'ampleur des calculs, il semble difficile d'entreprendre l'étude de molécules plus complexes, malgré les améliorations apportées par les méthodes que nous proposons.

ANNEXE 1.

Calcul de la moyenne $\langle x_k y_\ell \rangle$ où x_k et y_ℓ sont deux composantes dans un repère fixe de deux vecteurs $\vec{X}$ et $\vec{Y}$ liés à la molécule.

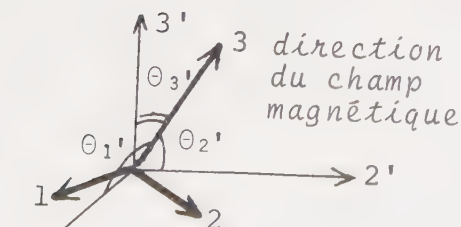
Nous considérons deux repères : l'un est fixe et un de ses axes (noté 3) coïncide avec la direction du champ magnétique principal selon laquelle les molécules s'orienteront préférentiellement ; l'autre est lié à la molécule. Les indices $k, \ell, \dots$ se rapporteront au premier système d'axes ; les indices $r, s, \dots$ au second.

Nous désirons évaluer les quantités $\langle x_k y_\ell \rangle$, la moyenne étant effectuée sur toutes les orientations possibles des molécules (sachant que l'axe 3 du repère fixe est le seul privilégié).

Il convient tout d'abord de noter que $\langle x_k y_\ell \rangle = 0$ si $k \neq \ell$ (1). En effet, on pourra toujours trouver une configuration de même probabilité qui transformera soit x_k en $-x_k$, soit y_ℓ en $-y_\ell$.

Les seules moyennes à calculer sont donc $\langle x_1 y_1 \rangle$, $\langle x_2 y_2 \rangle$ et $\langle x_3 y_3 \rangle$. Les axes 1 et 2 n'étant pas individualisés par rapport à la direction privilégiée 3, il vient : $\langle x_1 y_1 \rangle = \langle x_2 y_2 \rangle$. Et, grâce à la conservation du produit scalaire, nous pouvons écrire :

$$\langle x_1 y_1 \rangle = \langle x_2 y_2 \rangle = \frac{1}{2} \left(\sum_{r=1}^{3'} x_r y_r - \langle x_3 y_3 \rangle \right) \quad (2)$$



1, 2, 3 : repère fixe
1', 2', 3' : repère lié
à la molécule

Il nous suffit donc de calculer $\langle x_3 y_3 \rangle$, que nous pouvons exprimer en fonction des cosinus directeurs de l'axe d'orientation préférentielle, dans le repère lié à la molécule :

$$\langle x_3 y_3 \rangle = \sum_{r,s} \langle \cos \theta_r \cos \theta_s \rangle x_r x_s \quad (3)$$

Définissons maintenant une matrice symétrique 3×3 , appelée *matrice de SAUPE*, dont chaque élément r, s est obtenu à l'aide de la formule ci-dessous :

$$S_{r,s} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \theta_r \cos \theta_s - \delta_{r,s} \rangle \quad (4)$$

Remarquons que cette matrice est de trace nulle puisque la somme des carrés des cosinus directeurs est égale à l'unité. $\langle x_3 y_3 \rangle$ peut alors s'écrire :

$$\langle x_3 y_3 \rangle = \frac{1}{3} \sum_r x_r y_r + \frac{2}{3} \sum_{r,s} S_{r,s} x_r y_s \quad (5)$$

puisque, d'après (4), $\langle \cos \theta_r \cos \theta_s \rangle = \frac{2}{3} S_{r,s} + \frac{1}{3} \delta_{r,s}$

Finalement, en tenant compte des relations (1), (2) et (3), les moyennes du type $\langle x_k y_\ell \rangle$ peuvent se mettre sous la forme générale :

$$\langle x_k y_\ell \rangle = \frac{\delta_{k,\ell}}{3} \left\{ \sum_r x_r y_r + \left[\frac{3}{2} \ell(\ell - 3) + 2 \right] \sum_{r,s} S_{r,s} x_r y_s \right\}$$

ANNEXE 2.

Commutation des opérateurs $\hat{W}_K$ et $(\hat{I}_K)^2$ avec $\hat{H}$ et $\hat{T}$

Les calculs présentés ici reposent sur les règles de commutation des opérateurs associés aux composantes du moment de spin :

$$[\hat{I}^1, \hat{I}^2] = i\hat{I}^3 \quad [\hat{I}^2, \hat{I}^3] = i\hat{I}^1 \quad [\hat{I}^3, \hat{I}^1] = i\hat{I}^2 \quad (1)$$

(les indices supérieurs se rapportent à un référentiel noté 1,2,3).

Deux commutateurs interviendront dans la présente démonstration :

$$[\hat{I}_i \hat{I}_j, \vec{n}(\hat{I}_i + \hat{I}_j)] = 0 \quad (2)$$

$$[\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_i^3 \hat{I}_j^3] = 0 \quad (3)$$

(les indices i et j se réfèrent à deux noyaux, $\vec{n}$ est un vecteur unitaire quelconque).

Le première identité se démontre facilement en développant et en appliquant les relations (1). Le deuxième commutateur n'est nul que pour des spins 1/2 qui, grâce aux matrices de Pauli, satisfont aux relations supplémentaires suivantes :

$$\hat{I}^1 \hat{I}^3 = + \frac{1}{2} i\hat{I}^2 ; \hat{I}^3 \hat{I}^1 = - \frac{1}{2} i\hat{I}^2 ; \hat{I}^2 \hat{I}^3 = \frac{1}{2} i\hat{I}^1 ; \hat{I}^3 \hat{I}^2 = - \frac{1}{2} i\hat{I}^1.$$

L'application de ces égalités permet de vérifier aisément l'identité (3).

Nous considérons maintenant un groupement K de noyaux magnétiquement équivalents. Cela signifie que pour tout couple de

noyaux (i,j) ou (k,l) appartenant à K et tout noyau r extérieur au groupement, les identités suivantes sont vérifiées :

$$\begin{aligned}
 v_i &= v_j = v_k = v_l = \dots = v_K \\
 J_{ij} &= J_{kl} = \dots = D_{KK} \\
 D_{ij} &= D_{kl} = \dots = D_{KK} \\
 J_{ir} &= J_{jr} = J_{kr} = J_{lr} = \dots = J_{Kr} \\
 D_{ir} &= D_{jr} = D_{kr} = D_{lr} = \dots = D_{Kr}
 \end{aligned} \tag{4}$$

Soit les deux opérateurs $\hat{W}_K$ et $(\hat{I}_K)^2$:

$$\hat{W}_K = \sum_{\substack{i < j \\ i, j \in K}} (J_{ij} - D_{ij}) \hat{I}_i \hat{I}_j = (J_{KK} - D_{KK}) \sum_{\substack{i < j \\ i, j \in K}} \hat{I}_i \hat{I}_j \tag{5}$$

$$(\hat{I}_K)^2 = \left(\sum_{i \in K} \hat{I}_i \right)^2 \tag{6}$$

Nous pouvons alors écrire l'Hamiltonien en faisant apparaître les termes relatifs au groupement K :

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= v_K \sum_{i \in K} \hat{I}_i^3 + \sum_{\substack{r \notin K \\ r < K}} v_r \hat{I}_r^3 + \hat{W}_K + \sum_{\substack{i \in K \\ i < r \\ r \notin K}} (J_{Kr} - D_{Kr}) \hat{I}_i \hat{I}_r \\
 &\quad + \sum_{\substack{r < s \\ r, s \notin K}} (J_{rs} - D_{rs}) \hat{I}_r \hat{I}_s + 3 D_{KK} \sum_{\substack{i < j \\ i, j \in K}} \hat{I}_i^3 \hat{I}_j^3 \\
 &\quad + \sum_{\substack{i \in K \\ i < r \\ r \notin K}} 3 D_{Kr} \hat{I}_i^3 \hat{I}_r^3 + \sum_{\substack{r < s \\ r, s \in K}} 3 D_{rs} \hat{I}_r^3 \hat{I}_s^3
 \end{aligned} \tag{7}$$

Le commutateur $[\hat{W}_K, \hat{H}]$

Les opérateurs de spins relatifs à des noyaux différents étant commutables et comme $[\hat{W}_K, \hat{W}_K]$ est nul, $\hat{W}_K$ commute avec (b), (c), (e) et (h).

1°. $[\hat{W}_K, a]$

Dans ce calcul, les seuls termes qui ne sont pas nuls de façon évidente sont du type :

$$[\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_i^3] \text{ et } [\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_j^3]$$

en les regroupant et en appliquant (2), on montre que $[\hat{W}_K, a]$ est nul.

2°. $[\hat{W}_K, d]$

Pour démontrer la commutation, il suffit de regrouper les deux termes :

$$[\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_i \hat{I}_r] \text{ et } [\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_j \hat{I}_r]$$

Il vient :

$$[\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_r (\hat{I}_i + \hat{I}_j)] \text{ qui est nul en vertu de (2)}$$

3°. $[\hat{W}_K, f]$

Les commutateurs $[\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_i^3 \hat{I}_j^3]$, $[\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_i^3 \hat{I}_i^3]$ et $[\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_i^3 \hat{I}_j^3]$ sont à prendre ici en considération. Le premier est nul de par

la relation (3). En regroupant les deux autres et en appliquant (2), on établit la permutation de $\hat{W}_K$ et (f).

4°. $[\hat{W}_K, g]$

La relation (2) est mise de nouveau à profit si nous tenons compte simultanément des termes $[\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_i^3 \hat{I}_r^3]$ et $[\hat{I}_i \hat{I}_j, \hat{I}_j^3 \hat{I}_r^3]$ et, avec ce dernier point, nous démontrons que les opérateurs $\hat{H}$ et $\hat{W}$ commutent.

Le commutateur $[(\hat{I}_K)^2, \hat{H}]$

En se reportant aux relations (1), on montre sans difficulté que $[(\hat{I})^2, \vec{n} \cdot \hat{I}] = 0$ (8).

Cette identité nous indique en premier lieu que $(\hat{I})_K^2$ commute avec le terme (a) de l'Hamiltonien. Pour des raisons identiques à celles avancées dans le paragraphe précédent, $(\hat{I}_K)^2$ commute avec (b), (e) et (h). D'autre part, il est démontré au Chapitre 2 que $\hat{W}_K$ peut être omis dans l'Hamiltonien et, par conséquent, nous n'avons plus à envisager que les termes (d), (f) et (g). De plus, $(\hat{I}_K)^2$ peut se mettre sous la forme :

$$(\hat{I}_K)^2 = \sum_{i \in K} (\hat{I}_i)^2 + 2 \sum_{\substack{i < j \\ i, j \in K}} \hat{I}_i \hat{I}_j$$

Or, la commutation de $\sum_{i < j} \hat{I}_i \hat{I}_j$ avec (d), (f) et (g) vient d'être démontrée dans le paragraphe précédent, quant à la permutation de $(\hat{I}_i)^2$ avec les trois termes, elle découle directement de la relation (8).

Cet ensemble de remarques nous permet de conclure que les opérateurs $(\hat{I}_K)^2$ et $\hat{H}$ sont commutables.

Commutation de $\hat{W}_K$ et de $(\hat{I}_K)^2$ avec $\hat{T}$.

$\hat{T}$ est l'opérateur qui permet de calculer les probabilités de transition et il peut être mis sous la forme :

$$\hat{T} = \sum_{i \in K} \hat{I}_i^1 + \sum_{r \notin K} \hat{I}_r^1$$

Les seuls commutateurs qui interviennent ici sont :

$$\left[\hat{I}_i^1 \hat{I}_j^1, (\hat{I}_i^1 + \hat{I}_j^1) \right], \text{ nul en vertu de (2)}$$

et $\left[(\hat{I}_i^2), \hat{I}_i^1 \right],$ nul également si on se reporte à la relation (8)

Nous pouvons dès lors affirmer que $[\hat{W}_K, \hat{T}]$ et $[(\hat{I}_K)^2, \hat{T}]$ sont égaux à zéro.

NOM DE L'ETUDIANT : CANET Daniel

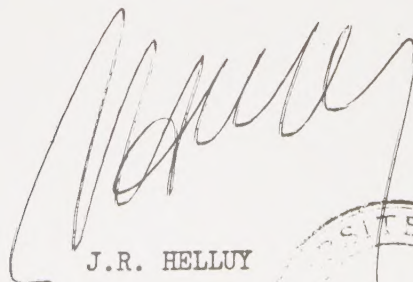
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLUY



